

Geochemie und Hydrochemie

des

Flußgebietes der Diemel

- UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER SCHWERME-

TALLE KUPFER , ZINK UND BLEI -

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Geowissenschaften

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Wolfgang Schneider

aus

Losse

Bochum 1976

Geochemie und Hydrochemie

des

Flußgebietes der Diemel

- UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER SCHWERMETALLE KUPFER , ZINK UND BLEI -

TALLE KUPFER , ZINK UND BLEI -

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der
Abteilung für Geowissenschaften
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Wolfgang Schneider

aus

Losse

Bochum 1976

aquae sunt talis qualis terrae per quam fluunt

(Plinius d. Ä.)



Inhaltsverzeichnis

=====

Vorwort	1
0 Einleitung (Problemstellung)	2
1. Charakterisierung des Diemel-Flußgebietes	4
1.1 Das Einzugsgebiet	4
1.2 Hydrologische und meteorologische Verhältnisse	5
1.21 Niederschlag	5
1.22 Abfluß	5
1.3 Geologisch-pedologische Verhältnisse	8
1.31 Formationen und Gesteine	8
1.32 Böden	11
1.4 Morphologie, Gefälle und Schwebführung	13
2. Beprobung und Analysenverfahren	15
2.1 Untersuchungsgegenstände	15
2.2 Probennahmen und Aufbereitung der Proben	16
2.3 Analysenverfahren der bestimmten Elemente und Verbindungen	18
2.4 Darstellung der Analysenergebnisse	21
3. Geochemie des Diemelgebietes	22
3.1 Die Gesteine	22
3.11 Anteile der verschiedenen Formationen am Einzugsgebiet	22

II

3.12	Mineralbestand und chemische Hauptkomponenten der Gesteine	24
3.13	Schwermetallgehalte der Gesteine	26
3.14	Die Kupfervererzungen im Niedermarsberger Raum	28
3.2	Schwermetall-Gehalte der Böden	30
3.3	Die Sedimente	35
3.31	Sedimentbildung und Korngrößenspektrum	35
3.32	Mineralische und chemische Hauptkomponenten der Sedimente	37
3.33	Organische Substanz der Sedimente	39
3.34	Schwermetall-Gehalte der Sedimente	40
3.341	Gehalte der Gesamtproben	40
3.342	Konzentrationen in den einzelnen Fraktionen	42
3.343	Bindungsfestigkeit der Schwermetalle in der Tonfraktion der Sedimente	51
3.4	Schwermetall-Gehalte von Schwebstoffen	55
3.5	Schwermetall-Gehalte in organischen Substanzen (Beispiele von Land- und Wasserpflanzen)	59
4.	Hydrochemie der Diemel und ihrer Zuflüsse	62
4.1	Allgemeiner Gewässerzustand der Diemel und ihrer Zuflüsse	62

4.2	Mineralisation und Hauptionen-Zusammen- setzung	63
4.3	Nitrit-, Nitrat-, Phosphat- und Silikationen	65
4.4	Silikat- und Karbonat-Gleichgewichtsbe- ziehungen der Wässer	67
4.41	Silikat-Gleichgewichte	67
4.42	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht der Wässer und dessen Abhängigkeit von der Wasser- führung	69
4.5	Schwermetallgehalte der Wässer	73
4.51	Konzentrationsschwankungen der Schwermetalle	75
4.511	Lokale Einflüsse auf die Schwermetall- gehalte	75
4.512	Zeitlicher Gang der Schwermetallgehalte	77
4.513	Schwermetallgehalte und Abfluß für ver- schiedene Punkte im Einzugsgebiet	79
4.52	Gleichgewichtsbetrachtungen	82
4.521	Gleichgewichtskonstanten der Kupfer-, Zink- und Blei-Verbindungen	82
4.522	Anwendungen auf das Diemelgebiet	83
4.523	Hydroxid- und Hydroxidkarbonat-Gleich- gewichte	86
4.53	Folgerungen aus den Konzentrations-Schwan- kungen und Gleichgewichts-Betrachtungen	90

4.54	Abschätzung des Mischungseffektes	92
5.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	94
5.1	Vorbemerkungen	94
5.2	Kupfer-, Zink- und Bleigehalte im Diemelgebiet	95
5.21	Schwermetallhintergrund der Gesteine und Böden	95
5.22	Schwermetall-Belastungen der Gewässer und Sedimente sowie der organischen Substanzen	96
5.3	Geogene und anthropogene Anteile	100
5.4	Folgerungen für den background-Begriff	102
6.	Zusammenfassung	103
7.	Literaturverzeichnis	105
8.	Anhang : Tabellen (A - F) der Analysenergebnisse	
	Tab. A _I : Gesteine	
	Tab. A _{II} : Haldenmaterial	
	Tab. B : Bodenproben	
	Tab. C : Sedimente	
	Tab. D : Schwebstoffe	
	Tab. E : Organische Substanzen	
	Tab. F : Wässer	

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung der Herren Prof. Dr. H. Füchtbauer und Dr. H. Kulke, Bochum; ersterem danke ich für die hilfreiche Betreuung und zahlreicher Anregungen beim Fortgang der Arbeit.

Herrn Dr. D. Riedel, Bochum, verdanke ich viele technische und analytische Ratschläge; photographische Arbeiten machte Herr Ress und Unterstützung im Labor und am Röntgengerät erhielt ich von Frau Arnold, Frau van Elsuwe und Herrn Ullrich. Durch meine Kommilitonen J. Schiller und H. Weier erhielt ich stets Hinweise und praktische Hilfen.

Finanzielle Unterstützung erhielt ich durch ein Stipendium nach dem GFG.

Mein ganz besonderer Dank aber gilt meiner Frau; die Vielzahl ihrer Hilfen kann hier nicht aufgezählt werden.

0. Einleitung (Problemstellung)

Eine wichtige Frage bei der Beurteilung von Belastungen unserer Gewässer mit Schwermetallen ist die des geochemischen Hintergrunds (background). Nur wenn man die An- und Abreicherungsprozesse in den Wasserkreisläufen und Wechselwirkungssystemen Pflanze - Boden - Gestein ihrer Größe und Tendenz nach kennt, wird es möglich, zivilisatorisch bedingte Immissionen aufzudecken und sie in ihrem raumzeitlichen Zusammenhang zu beurteilen.

Bei einer solchen komplexen Fragestellung bieten sich aus dem geowissenschaftlichen Bereich vor allem geologisch-geochemische, hydrogeologische und pedologisch-sedimentologische Untersuchungsmethoden zur Klärung zugrundeliegender Prozesse an, die zu einer Definition des Hintergrundbegriffs führen können. Nachdem in den letzten Jahren ein Schwerpunkt auf die Erfassung des Ist-Zustandes der Gewässer gelegt worden war (z.B. FÖRSTNER und MÜLLER, 1974; HELLMANN, 1972; HELLMANN, 1969; GEORGOTAS und UDLUFT, 1973) zeichnet sich nun in einem nächsten Schritt eine Konzentrierung auf kleinere Einheiten - z.B. gut definierte und besser überschaubare Einzugsgebiete - und speziellere Einzelprobleme ab - z.B. Pufferwirkungen von Vegetation und Boden, Erosion, Transport und Sedimentation, Wechselwirkungen in Gewässern - .

Unter diesem Aspekt wurde in der vorliegenden Arbeit das Flußgebiet der Diemel untersucht, wobei über die Schwerpunkte des Chemismus der Wässer und der rezenten Sedimente hinaus Gesteine, Bodenproben, Haldenmaterial, Schwebstoffe und orga-

nische Substanzen einbezogen wurden. Für eine Untersuchung dieser Art bot die Diemel gute Voraussetzungen, da

- a) sie ein nicht zu großes Gebiet entwässert, das einmal ein lithologisches Spektrum von häufig auftretenden klastischen und chemischen Sedimentgesteinen aus acht erdgeschichtlichen Formationen repräsentiert, worin zum anderen aber bestimmte Teilgebiete lithologisch relativ homogen sind
- b) ihr Quellgebiet im Paläozoikum bewaldetes Naturparkgebiet ist und von daher keine oder nur geringe anthropogene Einflüsse auf einzelne Wasserinhaltsstoffe zu erwarten waren
- c) der Einfluß von bekannten Vererzungen und Halden in der Gegend von Niedermarsberg sowohl im Hinblick auf die Größenordnung der Schwermetallkonzentrationen in Gewässern und Sedimenten der Diemel als auch auf das weitere Verhalten auf dem Fließweg beleuchtet werden konnte.

1. Charakterisierung des Diemel - Flußgebietes

1.1 Das Einzugsgebiet

Die Diemel, ein Gewässer II. Ordnung in NRW und Hessen, ist nach der Vereinigung von Werra und Fulda der erste linke Nebenfluß der Weser. Ihr Einzugsgebiet liegt im Westen im Rheinischen Schiefergebirge (Sauerland) und im Osten in der Borgentreicher Keupermulde und der Hessischen Senke (Abb. 1). Die Diemel entspringt südlich von Usseln im Waldecker Upland in einer Höhe von 680 m ü. NN . Es sind dies die gleichen Höhenzüge des Hochsauerlands, in denen auch die Ruhr entspringt, etwa 6 km von der Diemelquelle entfernt.

Nach 15 km wird die Diemel zur Diemel-Talsperre aufgestaut; hier fließt ihr die Itter zu. Der erste größere Nebenfluß ist die aus dem Briloner Gebiet kommende Hoppecke, die zwischen Bredelar und Niedermarsberg zur Diemel stößt. Nach dem Zufluß der Glinde bei Niedermarsberg verläßt die Diemel das Rheinische Schiefergebirge und nimmt nacheinander die Orpe bei Wrexen, die Twiste bei Warburg; die Eggel bei Haueda, die Warne bei Liebenau und die Esse bei Trendelburg als größere Zuflüsse auf. Sie mündet schließlich nach einer Fließstrecke von rund 105 km in Karlshafen in die Weser.

Abb. 1 Übersichtskarte des Diemelgebietes mit
Niederschlagsgebiets-Grenze und Proben-
entnahmepunkten

1.2 Hydrologische und meteorologische Verhältnisse

1.21 Niederschlag

Das Niederschlagsgebiet der Diemel wird nach Norden durch die Briloner Hochfläche, die südlichen Ausläufer des Eggebirges und den Nordrand der Warburger Börde gegen diejenigen der Möhne, Lippe und Weser nördlich Karlshafen getrennt. Im Südwesten und Westen stellt die Linie über Usseln - Korbach - Kassel - Karlshafen, also vom Rothaargebirge über den Reinhardswald die Begrenzung gegen die Niederschlagsgebiete der Ruhr, Eder, Fulda und Weser dar. Das Gebiet von 1760 km² kann in neun Teilgebiete gegliedert werden, die den Einzugsbereichen der größeren Zuflüsse entsprechen (vergl. Gewässerkdl. Arbeitskarte 1 : 500 000 , Blatt Hannover) .

Im Quellgebiet liegen die mittleren jährlichen Niederschläge - seit 1891 gemessen - um 1000 mm (900 - 1250 mm), nehmen zum Gebiet des Mittellaufs bis zur Höhe Warburg auf 650 - 700 mm ab und steigen danach bis zum Mündungsgebiet wieder bis auf ca. 800 mm an. Die geringsten mittleren Jahresniederschläge werden im Teilgebiet der Twiste, besonders im Raume Volkmarsen mit 600 mm gemessen. Im Ursprungsgebiet von Diemel und Hoppecke fallen im hydrologischen Winterhalbjahr ca. 48 % des Gesamtniederschlags.

1.22 Abfluß

Die mittleren jährlichen Abflußspenden (M_q) des Einzugsgebietes sind folgende :

6

am Oberlauf : 12.7 bis 19.0 l / sec * km²

am Mittel- und

Unterlauf : 8.6 bis 9.8 l / sec * km²

Aus den langjährigen Mittelwerten von Niederschlägen und Abflüssen, bezogen auf die Gebiete bis zum Pegel Westheim und Karlshafen, läßt sich errechnen, daß die Abflüsse von 55 % auf 39 % der jeweiligen Niederschlagsmengen abnehmen :

Pegel Westheim : $A = N - E = .55 \cdot N$

Pegel Karlshafen : $A = \quad = .39 \cdot N$

(A = Abfluß, N = Niederschlag, E = Evapotranspiration)

Bedingt durch eine Verknüpfung hydrologischer und morphologischer Faktoren ist die Diemel als stark hochwassergefährdet anzusehen; Hochwässer von 1890 und 1965 z.B. hatten katastrophale Ausmaße mit Todesfällen und Millionenschäden. Die Wassermenge HQ₁₀₀ im Scheitel der Hochwasserwelle vom 17.7.1965 (Eintrittswahrscheinlichkeit in 100 Jahren : einmal) betrug etwa das 60-fache (!) des mittleren Abflusses (MQ).

In Abb. 2 sind die Abflußganglinien des Pegels Westheim für die Hydrologischen Jahre 1973, 1974 und 1975 und des Pegels Karlshafen-Helmarshausen für 1975, in denen die Probenahmen erfolgten, im Vergleich zum jeweiligen langjährigen Abflußmittel der Jahre 1954 bis 1970 bzw. 1956 bis 1975 dargestellt. Die beiden letzteren unterscheiden sich im wesentlichen nur in den Absolutbeträgen; sie zeigen ein breites Maximum im Winterhalbjahr von Dezember bis April und ein kurzes, aber intensives 2. Maximum im Juli mit zwar geringe-

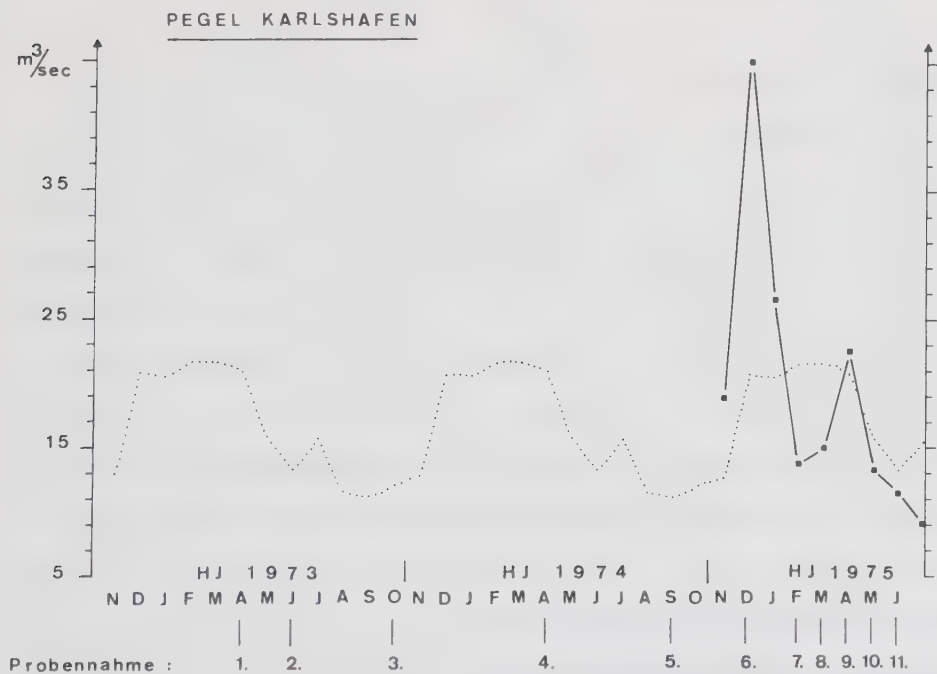


Abb. 2 Abflußganglinien des Pegels Westheim für die Hydrologischen Jahre 1973, 1974 u. 1975 und des Pegels Karlshafen für 1975; ausgezogene Linien : Jahresgänge, punktierte Linien : langjährige Mittel

rem Mittelwert, aber der absolut größten Schwankungsbreite.

1.3 Geologisch-pedologische Verhältnisse

1.31 Formationen und Gesteine

Das Einzugsgebiet der Diemel wird durch folgende geologische Formationen und Strukturen geprägt : im Westen liegen die Quellgebiete der Diemel, der Itter und der Hoppecke auf paläozoischem Gebiet, tektonisch gesehen im nach Osten abtauchenden Ostsauerländer Hauptsattel. Ein schmales Zechsteinband, zwischen Niedermarsberg und Westheim die Diemel kreuzend, trennt die abtauchenden altpaläozoischen Schichten von den im Osten flach (diskordant) auflagernden mesozoischen Gesteinen. Die Grenze zwischen Unterkarbon und auflagerndem Zechstein ist in diesem Bereich lokal vererzt ; die bekanntesten Vorkommen von Kupfererzen in Niedermarsberg wurden noch bis in die letzten Jahre des II. Weltkrieges abgebaut (s. Abschnitt 3.14).

Der östlich sich anschließende Buntsandstein ist am Hauptabbruch des Rheinischen Schiefergebirges durch eine Vielzahl paralleler, im wesentlichen N -- S gerichteter Verwerfungen in Schollen gestaffelt.

Etwa ab Scherfede über Warburg, Liebenau, Trendelburg bis Karlshafen zeichnet die Diemel in groben Zügen die südliche

Grenze der Keupermulde zwischen Eggegebirge und Weser nach, die überwiegend von Gesteinen des Muschelkalks umrahmt wird. Nur die Quellgebiete von Twiste und Watter im Süden und die gesamte Holzape im Osten liegen im Unteren und Mittleren Buntsandstein.

Die Gesteinstypen der altpaläozoischen Schichten des Sauerlands sind hauptsächlich Klastika : Tonschiefer, Silt- und Sandsteine, Lydite und Grauwacken ; nur untergeordnet treten im Einzugsbereich der Diemel kalkige oder vulkanische Gesteine auf : Kieselkalke im Unterkarbon und Plattenkalke im Oberdevon bzw. Diabase und Schalsteine des Hauptgrünsteinzuges im Mitteldevon (vergl. a. Tab. 1 und geologische Karte Abb. 3).

Kalke und Dolomite bilden den Unteren, Mittleren und Oberen Zechstein im Arbeitsgebiet. Bituminöse Stinkkalke und erzführende Letten und Konglomerate sind häufig eingelagert ; die letzteren vor allem im Kontakt zum Liegenden, wie oben erwähnt.

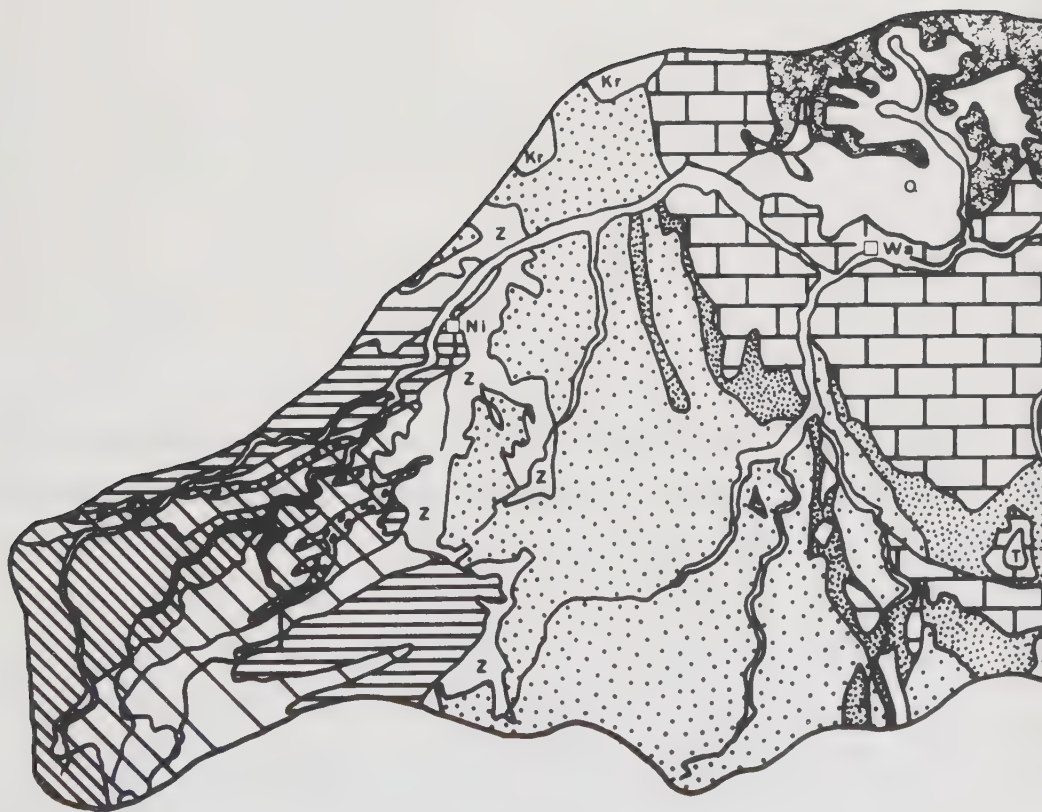
Sandsteine wechselnder Korngröße, sowie Silt- und Tonsteine finden sich in den drei Abteilungen des Buntsandsteins. Unterer und Oberer Buntsandstein sind häufig primär karbonatisch zementiert, der Obere ist zum Teil mergelig ausgebildet und enthält bisweilen Gips.

Vorwiegend biogene Kalke verschiedener Ausbildung und Mergel treten im Muschelkalk, Kalke, Dolomite und Mergel neben Sandsteinen, Letten und Sulfaten dagegen im Keuper als

Quartär			Terrassen, Löß, rezente und subrezente Flußablagerungen
Tertiär			Kiese, Sande, Tone, Braunkohle, Phonolithe, Basalte
Trias	Keuper	Oberer	Sandsteine, Schiefertone
		Mittlerer	Letten, Tone, Sandsteine, Mergel, Kalke, Gips
		Unterer	Dolomite, Mergel, Sandsteine, Lettenkohle
	Muschelkalk	Oberer	Kalke ("Trochitenkalk", "Ceratitenschichten"), Mergel
		Mittlerer	Mergel, Kalke, Dolomite, Gips
		Unterer	Kalke ("Wellenkalk")
	Buntsandstein	Oberer (Röt)	Tone, Sandsteine, Mergel, Gips
		Mittlerer	meist gröbere Sandsteine ("Bausandstein", "Stubensandstein"), Tone
		Unterer	vorw. feinkörnige, z.T. kalkhaltige Sandsteine, Tone
Perm	Zechstein	Oberer Mittlerer Unterer	(Stink-, Schaum-) Kalke, Dolomite, Letten, Mergel; örtlich : Basalkonglomerate
Karbon	Unter	Kulm	Tonschiefer, Grauwacken, Kiesel-schiefer und -kalke
Devon	Ober	Dasberg	Tonschiefer
		Hemberg	Kalkknotenschiefer, "Kramenzelkalke"
		Nehden	Tonschiefer
		Adorf	Bänderschiefer, kalkige Schiefer, Flinzkalk, Plattenkalke
	Mittel	Givet Eifelium	dunkle Schiefer, Flinzkalke, "Roteisensteinlager" "Hauptgrünsteinzug": Diabase und Schalsteine, dunkle Tonschiefer

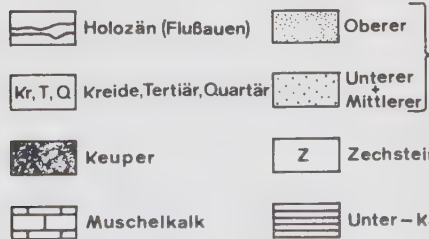
Tab. 1

Litholo-
gisch-
stratigra-
fische
Tabelle
für das
Diemel-
Einzugs-
gebiet



Ni = Niedermarsberg

Wa = Werra



Hauptgesteine auf.

Bedeutende Lößbedeckungen bilden im Südwestteil der Keupermulde die Warburger Börde. Eine flächenmäßig untergeordnete Rolle, da nur punktuell verbreitet, spielen vulkanische Gesteine der Basaltfamilie und daraus abgeleitete Tuffe im Wolfhagen - Kasseler Raum sowie einige Vorkommen des Tertiärs und Quartärs im gleichen Gebiet (z.B. Kasseler Meeres- sande und Braunkohle).

1.32 Böden

In mengenmäßig abnehmender Verbreitung kommen auf den oben beschriebenen Formationen und Gesteinen folgende Bodenarten und -typen vor :

- a) Flach- bis mittelgründige, schwere Lehm- bis Tonböden auf kalkig-dolomitischen Gesteinen, also vorwiegend in Zechstein-, Muschelkalk- und Keupergebieten. Diese sind Rendzinen, degradierte Rendzinen und Braunerden hoher Basensättigung, meist mit $A - C$ -, $A - C_v - C_n$ - oder $A_h - B_v - C$ -Profilen.
- b) Mittel- bis tiefgründige, lehmige Sandböden auf Sandsteinen, besonders im Unteren und auch im Mittleren Buntsandstein, wo er nicht zu grobe Korngrößen aufweist oder stark verkieselt ist, z.T. auch auf Terrassen mit oder ohne Lößbeimischungen. Je nach Morphologie, Nieder-

schlagshöhe und Ausgangsgestein können diese Böden in podsoliierte Braunerden geringerer Basensättigung und gleyartige Typen übergehen. Der Aufbau der Bodenprofile ist innerhalb der Abfolge $A (A_h - A_e) - B_h - B_s - C$ stark variabel.

- c) Flach- bis mittelgründige, grusig-steinige Lehm Böden und tiefgründige Lehm Böden der tonigen Schiefergesteine des Paläozoikums, speziell der Flinzschiefer des Mitteldevons, sowie der Bänderschiefer, Nehdenschiefer und Dasbergschiefer des Oberdevons, weniger des Unterkarbons. Als Bodentypen auf solchen Ausgangsgesteinen konnten sich je nach Lage Ranker, schwach bis mäßig podsoliierte und gleyartige Böden, Braunerden geringer Basensättigung und podsoliierte Braunerden je nach Bodenbildungsfaktoren entwickeln, die durchweg ein $A - B_h - B_s - C$ -Profil zeigen.
- d) Auf kieselsäure-reichen und härteren, grobkörnigeren Gesteinen des Devons und Unterkarbons im Sauerland, aber auch teilweise der beiden unteren Abteilungen des Buntsandsteins werden meist leichte, flach- und seltener mittelgründige, stark steinige Böden angetroffen; dies sind Ranker und Braunerden mit z.T. schwacher oder verborgener Podsolierung und geringer Basensättigung.
- e) In den ausgedehnteren Talauen im Mittel- und Unterlauf der Diemel und größerer Nebenflüsse herrschen je nach Grundwasserhöhe Gleyböden und z.T. anmoorige Bö-

den oder Bruchböden mit geringen Korngrößen vor.

1.4 Morphologie, Gefälle und Schwebführung

Im östlichen Teil des Rheinischen Schiefergebirges sind auf Grund der wechselnden Zusammensetzung und der daraus resultierenden Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit der Gesteine nur Relikte und Anlagen von zusammenhängenden Hochflächen erhalten. Hierzu zählen im wesentlichen die Winterberger Plattform (Rothaargebirge) und östlich davon das Waldecker Hügelland (= Waldecker Rumpffläche) auf 350 - 450 m-Niveau, welches im Diemelgebiet $\pm$ aus Gesteinen des Zechsteins aufgebaut wird.

In 285 - 300 m Höhe bildet auf Mittlerem Buntsandstein die Arolser Hochfläche die größte zusammenhängende Rumpffläche des Diemelgebietes. Sie umfaßt das Ursprungsgebiet der Twiste, setzt sich auch östlich davon bis ins Erpegebiet auf den verschiedenen Stufen des Muschelkalks fort und ist auch noch am Südrand der Warburger Börde, wenn auch auf ca. 25 m tieferem Niveau, zu erkennen.

Auf Grund der geologisch-morphologischen Gegebenheiten ergibt sich eine Abnahme des Gefälles von 20 ‰ im Quellgebiet auf etwa 1 ‰ im Unterlauf der Diemel (vergl. Abb. 4).

Eine Abhängigkeit der Schwebstoff-Führung von den morpho-

logisch bedingten Gefälle-Änderungen einerseits und der Wasserführung andererseits (Abb. 4) konnte an den abgefilterten Schwebmengen bei vier verschiedenen Probennahmen festgestellt werden : während bei Niedrigwasser die Schwebkonzentrationen zwischen 5 und 80 g/m³ lagen, wurden bei Hoch- und Höchstwasserständen zwischen 10 und 170 g/m³ gemessen. Dabei bewirkt die ausgeprägte Gefälleverringering der Diemel am ausgehenden Rheinischen Schiefergebirge (das Durchschnittsgefälle für den Oberlauf beträgt 14.2 ‰, für den Mittel- und Unterlauf dagegen nur 2.3 ‰ !) stets einen deutlichen Rückgang der Schwebkonzentrationen [⊠], so daß im Unterlauf trotz erheblicher Zunahme der Wassermengen die Schwebstoffmengen höchstens wieder das Niveau des Oberlaufs erreichen, Ausnahmen bilden nur Spitzenhochwässer (z. B. bei der 6. Probennahme), wo dann der Rückgang mehr als wettgemacht werden kann. Dies zeigt, daß Abfluß und Schwebstoffführung nicht linear verknüpft sind, sondern ein bestimmter Schwellenwert des Abflusses existiert, über dem erst eine erhöhte Schwebführung einsetzen kann (starke Niederschläge mit erhöhter Bodenerosion bei Überschreiten der Infiltrations-Kapazität im Hinterland, ggf. in Kombination mit bestimmten "Abreißgeschwindigkeiten" für verschiedene Partikelgrößen des Sediments im Gewässer selbst).

[⊠]

Als weiterer Faktor für den Rückgang der Schwebführung am Ausgang des Sauerlands dürfte die starke Zunahme der Ca-Konzentration durch Zechstein-, Muschelkalk- und Keupervässer in Betracht kommen, die eine starke Flockung bewirken (vergl. 4.2).

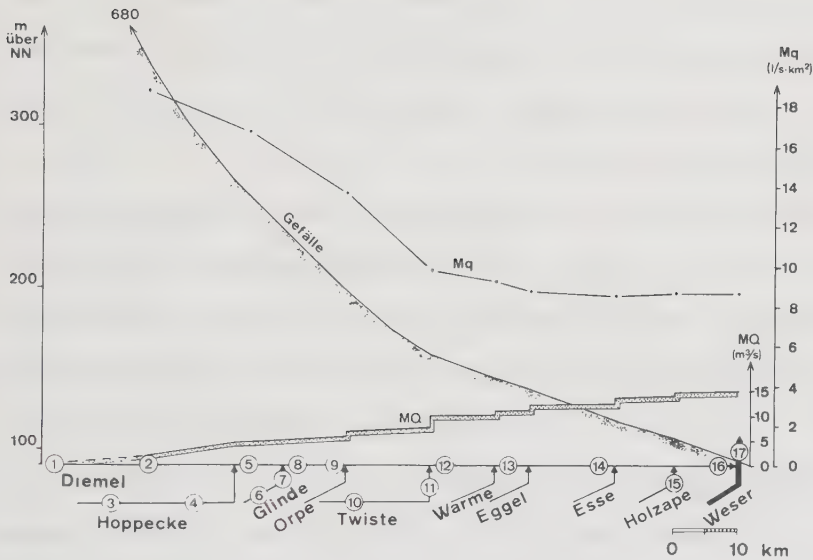


Abb. 4 Gefälle, mittlerer Abfluß (MQ) und mittlere Abflußspende (Mq) für die Diemel.

2. Beprobung und Analysenverfahren

2.1 Untersuchungsgegenstände

Wie in der einleitenden Problemstellung umrissen, werden in dieser Arbeit als Schwerpunkte die Fließgewässer und die rezenten Sedimente des Diemel-Einzugsgebietes im Hinblick auf das geochemische Verhalten der Schwermetalle Kupfer, Zink und Blei untersucht. Bezüglich des Faktors Zeit stellen der Chemismus der Gewässer und der Sedimente (incl.

Schwebstoffe) relativ variable Größen dar ; beide sind jedoch abhängig von $\pm$ konstanten Größen wie Gesteinen und Böden einerseits und ebenfalls sehr variablen Ereignissen des meteorologischen Bereichs.

Für eine Gesamtschau der an den Ab- und Anreicherungsprozessen der Schwermetalle beteiligten Faktoren spielen, wie eine Vielzahl von Untersuchungen zeigt, nicht zuletzt organische Substanzen in ihren verschiedensten Erscheinungsformen eine wichtige Rolle. Deshalb wurde auch dieser Untersuchungsgegenstand durch einige Probennahmen berücksichtigt, sowohl in Form von primärer (Streu, terrestrische und aquatische Pflanzen) als auch von stärker umgewandelter organischer Substanz (Oberböden, Humus, organische Substanz der Sedimente) .

2.2 Probennahmen und Aufbereitung der Proben

Der Zeitraum der Probennahmen erstreckte sich vom Frühjahr 1973 bis zum Sommer 1975, wobei besonders in der Endphase, Hydrologisches Jahr 1975, die Probennahmen auf einen monatlichen Abstand verdichtet wurden (vergl. a. Abb. 2) .

Im gesamten Einzugsgebiet der Diemel wurden 16 Stationenpunkte (eine Probe entstammt der Weser, Station 17) festgelegt, an denen mit unterschiedlicher Häufigkeit insgesamt 115 Wasser- und ca. 100 Sedimentproben entnommen wurden.

Diese Punkte markieren bestimmte Ursprungsgebiete bzw. Zusammenflüsse und sind in numerischer Reihenfolge entlang der Diemel und einiger Zuflüsse in Abb. 1 und einigen Diagrammen dargestellt. Darüber hinaus wurden in einigen Fällen auch an anderen Stellen des Gebietes Proben genommen.

Die Wasserproben wurden jeweils, soweit es mit kniehohen Gummistiefeln möglich war, aus der Mitte bzw. dem strömenden Bereich direkt in den Polyäthylen-Flaschen geschöpft, in denen sie dann transportiert und aufbewahrt wurden. Die Analysen der "labilsten" Wasserinhaltsstoffe erfolgten jeweils am nächsten Morgen nach der Probennahme. Nachdem Vergleichsmessungen bei einer Probenserie pH-Differenzen von durchschnittlich 0.1 zwischen Gelände und Labor erbrachten, wurden die pH-Messungen im Labor beibehalten (0.1 pH entspricht ziemlich genau den Temperatur-Differenzen von $\leq 15^{\circ} \text{C}$).

Alle Wasserproben wurden durch Membranfilter (Fa. Sartorius, Porenweite $.45 \mu$) filtriert, wobei in einigen Fällen das anfallende Schwebgut zur Analyse aufgehoben wurde. Danach wurden ca. 1000 ml für die Bestimmung der Hauptkomponenten verwendet ; 2000 ml wurden unter Zugabe von einigen Tropfen HNO_3 konz. auf 40 : 1 bis 100 : 1 im Trockenschrank eingeeengt, um die Schwermetalle messen zu können.

"Bodenproben" sind, wenn nicht anders beschrieben, direkt zugängliche Oberböden, da diese im thematischen Zusammenhang von besonderem Interesse sind. Gesteinsproben wurden möglichst frisch abgeschlagen ; zu Vergleichszwecken wurden jedoch auch Gesteinsproben untersucht, die deutli-

che Verwitterungs-Erscheinungen zeigten und längere Zeit dem Einfluß der Atmosphärien ausgesetzt gewesen sein dürften (bei den betreffenden Proben indiziert). Organische Substanzen werden in Abschnitt 3.5 näher beschrieben. Für die Entnahme der Sedimentproben aus den Gewässern gilt das für die Wasserproben gesagte, wobei zu bemerken ist, daß stets ein Vielfaches des für die Analysen Notwendigen entnommen wurde (Homogenisierung bzw. Fraktionierung im Labor).

Die Sediment- und Bodenproben wurden entweder direkt oder nach vorhergehender Fraktionierung durch Siebe und Atterberg-zylinder aufgeschlossen, nachdem sie mindestens 24 Stunden bei 110°C getrocknet worden waren. Für eine Trennung der Ton-plus-Silt-Fraktionen von den gröberen Sand-plus-Kies-Fraktionen wurde zur Vermeidung von Schwermetall-Kontaminationen ein Kunststoffsieb (Polyamid) - Maschenweite $60\text{ }\mu$ - der Fa. Vereinigte Seidenwebereien AG, Krefeld verwendet.

2.3 Analysenverfahren der bestimmten Elemente und Verbindungen

Einen Überblick über die Probenaufbereitung und die bestimmten Elemente und Verbindungen gibt das Laufdiagramm in Abb. 5 . Die Bestimmung der Anionen, Kationen und Schwermetalle erfolgte nach folgenden Verfahren :

CO_3^{2-} , HCO_3^-	:	titrimetrisch nach Deutsche Einheitsverfahren (= DEV)
Cl^-	:	titrimetrisch nach DEV
SO_4^{2-}	:	indirekte Titration, DEV
NO_3^- , NO_2^-	:	kolorimetrisch als roter Azo-Farbkomplex bei $\lambda = 530 \text{ nm}$
P_2O_5	:	als Molybdato-Phosphorsäure-Komplex bei $\lambda = 420 \text{ nm}$
SiO_2	:	als Molybdato-Kieselsäure-Komplex bei $\lambda = 640 \text{ nm}$
Na^+ , K^+ , Ca^{2+}	:	mit Flammen-Atomemissions-Spektroskopie (= FAES [⊠])
alle anderen Kationen und Schwermetalle	:	mit Flammen-Atomabsorptions-Spektroskopie (= FAAS [⊠]) bei den jeweils vom Hersteller [⊠] angegebenen Wellenlängen

Darüber hinaus erfolgte bei einigen Sediment- und Gesteinsproben die Bestimmung der Mineralzusammensetzung durch

⊠

Für FAES und FAAS stand das Spektralphotometer PMQ II der Firma ZEISS mit den Monochromatoren M 20 und M4QIII und Zusatzgeräten zur Verfügung

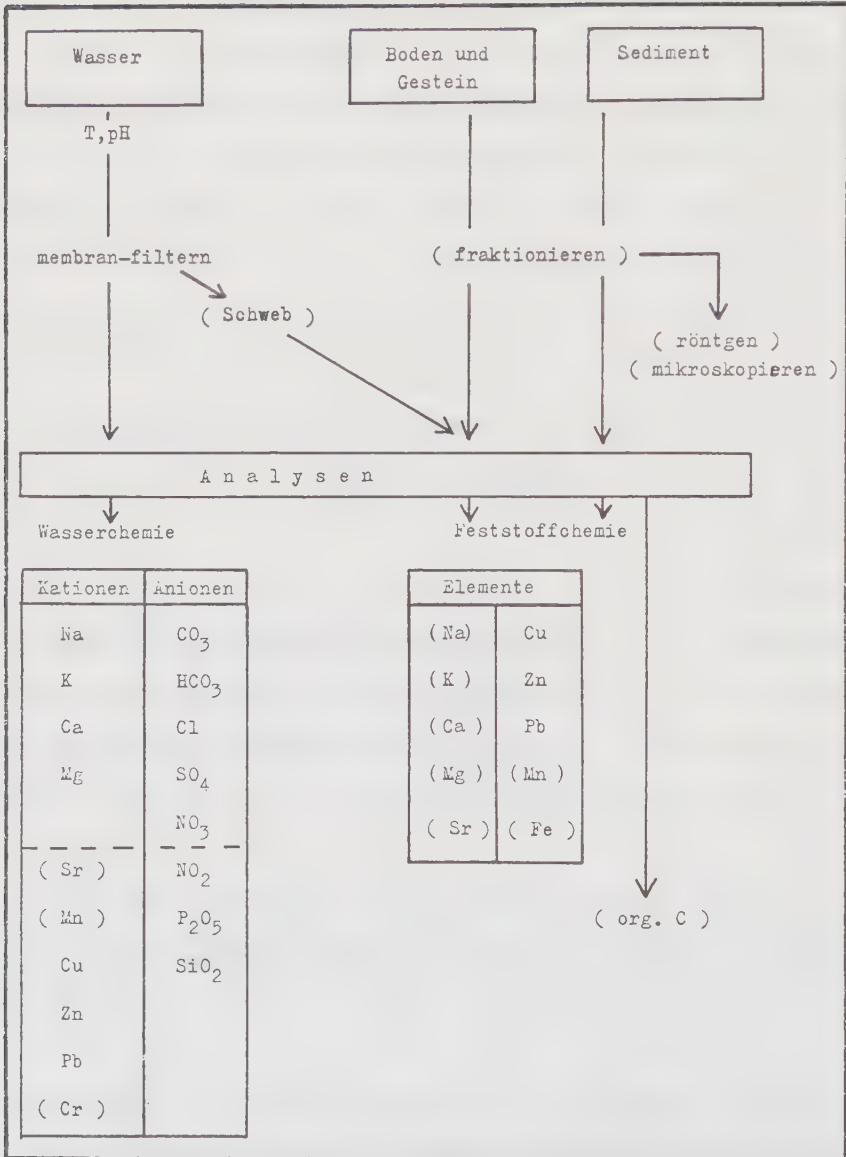


Abb. 5 Laufdiagramm der Probenuntersuchungen (vergl. Text);
 alle in () gesetzten Begriffe gelten nur für einen
 Teil der Untersuchungen

ein PHILIPS - Röntgen-Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung (40 KV, 30 mA) und ggf mikroskopisch.

Alle Sediment-, Schwebstoff-, Boden- und Gesteinsproben sowie die Aschen der organischen Substanzen wurden durch einen Aufschluß nach Baumann (Mischung aus Fluß-, Salpeter- und Perchlorsäure konz., mdl. Mittlg. Dr. Baumann, Geol. Inst., Universität Braunschweig) in Lösung gebracht und daraus analysiert. Die Gehalte einiger Sedimentproben und organischer Substanzen an organischem Kohlenstoff wurde durch Trockenverbrennung und volumetrische CO₂-Bestimmung (der karbonat-freien Substanz) mit einer Apparatur der Firma STRÖHLEIN ermittelt.

2.4 Darstellung der Analysenergebnisse

Die Gesamtheit der Analysenergebnisse wird - soweit sie zur Auswertung gelangten - nach Untersuchungsgegenständen, Entnahmepunkten und -zeit gegliedert in den Tabellen im Anhang der Arbeit mitgeteilt. In den folgenden Kapiteln 3 und 4 erfolgt eine Auswertung und zusammenfassende Darstellung dieser Ergebnisse unter den Oberbegriffen Geochemie und Hydrochemie auf die untersuchten Abschnitte des Einzugsgebietes der Diemel bezogen. Darin werden weitere, spezielle Untersuchungsergebnisse mitgeteilt, die nicht in den Tabellen aufgeführt sind.

3. Geochemie des Diemelgebietes

3.1 Die Gesteine

3.11 Anteile der verschiedenen Formationen am Einzugsgebiet

Die flächenmäßigen Anteile der durchflossenen Formationen am Gesamtgebiet zeigt die folgende Tabelle :

Formation	Devon / Karbon	Zech- stein	Bunt- sand- stein	Muschel- kalk	Keuper	Tertiär/ Quartär
Fläche (km ²)	310	81	841	401	56	72
Fläche (%)	17.6	4.6	47.8	22.8	3.2	4.1

Tab. 2 Absolute Flächen (in km²) der Formationen und Anteile (in %) am gesamten Einzugsgebiet der Diemel

Die Gesteine des Buntsandsteins, von dem vor allem die mittlere und untere Abteilung zutage treten, machen also

rund die Hälfte der Fläche des gesamten Einzugsgebietes der Diemel aus ; Muschelkalk und Altpaläozoikum nehmen noch etwa 40 % der Gesamtfläche ein, während Zechstein, Keuper und Tertiär/Quartär deutlich zurücktreten.

Für die Veränderungen des Wasserchemismus auf der Fließstrecke spielen jedoch nicht nur die Flächenanteile der Formationen (Gesteinsarten) eine Rolle. Die Mischungseffekte von Wässern aus verschiedenen Gesteinsprovinzen, die sich sowohl hinsichtlich der Höhe der Gesamtmineralisation als auch der relativen Anteile einzelner Komponenten unterscheiden (vor allem Gebiete mit vorwiegend klastischen gegenüber solchen mit karbonatischen Sedimentgesteinen), hängen wesentlich auch von den Abflußspenden, also mittelbar den Niederschlagshöhen im jeweiligen Einzugsgebiet ab. So dürfte vor allem den höher gelegenen und niederschlagsreicheren Gebieten, etwa dem Altpaläozoikum und auch dem Buntsandstein des Reinhardswaldes, ein noch höherer Anteil am gesamten Einzugsgebiet zukommen, als dies die prozentuale Verteilung der Tabelle 2 andeutet.

Eine Berechnung des Anteils am Gesamtabfluß ergibt z.B. für das Altpaläozoikum einen Wert von über 30 % gegenüber dem reinen Flächenanteil von nur 17.6 % ! Für die anderen Formationen läßt sich eine solche Vergleichsrechnung nicht durchführen, da sie mit den jeweiligen Einzugsgebieten nicht deckungsgleich sind ; einen Vergleich ermöglicht jedoch die Änderung der mittleren jährlichen Abflußspenden entlang

der Diemel (Mq in Abb. 4).

3.12 Mineralbestand und chemische Hauptkomponenten der Gesteine

Mineralische Hauptkomponenten der altpaläozoischen Gesteine sind neben dem Quarz vor allem Illit (Hellglimmer) und Chlorit ; weniger stark vertreten sind Kalifeldspat und Plagioklas. Daraus ergeben sich als chemische Hauptkomponenten von meist mehr als 80 % Silikat und Aluminiumsilikat (in Quarz, Tonmineralen, Glimmern und Feldspäten), die in dieser Arbeit nicht analysiert wurden ; die MgO- und Na₂O-Gehalte schwanken zwischen 2.0 und 3.5 Gew.-%, während K₂O meist etwas höher liegt (bis 5.0 %).

Karbonat kommt als Calcit und Fe-Calcit, Zement in kalkigen Tonschiefern vor : in der Adorf-, Hemberg- und Dasberg-Stufe des Oberdevons und in den Posidonienschiefern des Unterkarbons. Dementsprechend liegen in diesen Gesteinen die CaO-Gehalte bei einigen %. Karbonat tritt als Hauptkomponente (mit demzufolge hohen CaO-Gehalten) im Flinz-, Platten- und Kramenzelkalk des Devons und Kieselkalk des Unterkarbons sowie als Mandelfüllung in den Diabas-Mandelsteinen auf. Pyrit ist meist feinverteilt, z.T. auch etwas angereichert (Kulmkieselkalk), in fast allen tonigen Gesteinen vorhanden (Fe_{ges.} : 7 - 8 % , aus Fe-Oxiden, Chlorit und Pyrit).

Quarz ist auch Hauptmineral der Gesteine des Buntsandsteins ; bei den Feldspäten sind Plagioklas und Kalifeldspat etwa gleichstark vertreten. Tonige Gesteine und die feinkörnigen Komponenten der Sandsteine setzen sich größtenteils aus Hellglimmer und Chlorit zusammen. Calcit tritt nur in wenigen karbonatischen Horizonten, wie z.B. im Rogenstein (su), oder als Zementmineral auf; Gips ist in den Rötschichten häufig. Da auch in den Gesteinen des Buntsandsteins das Schwergewicht auf den klastischen Komponenten, speziell dem Quarz liegt, ist der Gesamtchemismus dem der altpaläozoischen Gesteine sehr ähnlich ; die Gehalte an Alkalien und Erdalkalien liegen insgesamt noch etwas niedriger als in den Devon/Karbon-Gesteinen.

Trotz der lithologisch differenzierten Ausbildung der Gesteine des Zechsteins, Muschelkalks und Keupers wird der Mineralbestand im wesentlichen durch Calcit und Dolomit repräsentiert, wodurch Ca und Mg in wechselnden Anteilen als chemische Hauptkomponenten erscheinen. Ausnahmen bilden vorwiegend im Keuper Mergel-, Ton- und Sandsteine , deren Quarz-, Feldspat- und Tonmineralanteile eine breite Variation im Chemismus bedingen.

Da der Löß Quarz, etwas Feldspat und Tonminerale sowie Calcit (Bindemittel, oft herausgewittert) als mineralische Grundbestandteile enthält, ähnelt der Chemismus weitgehend dem eines Sandsteins oder karbonatischen Sandsteins.

3.13 Schwermetallgehalte der Gesteine

Den in dieser Arbeit gemessenen Werten für Kupfer, Zink und Blei in den Gesteinen kann auf Grund der relativ kleinen Anzahl nur Stichproben-Charakter zugemessen werden. Die Ergebnisse (Durchschnittswerte und Streubreiten) sind in Tabelle 3 einigen Literaturdaten vergleichbarer Gesteine gegenübergestellt.

Die Kupferwerte liegen im Vergleich zu diesen Daten etwas niedriger, die Zinkwerte leicht höher, was durch die relativ kleinen Probenzahlen und den Vergleich von Medianen und arithmetischen Mitteln zu erklären ist. Die Bleiwerte für den Buntsandstein und Muschelkalk stimmen gut mit den vergleichbaren fränkischen Vorkommen überein; beim Keuper wich ein in Sandstein gemessener Höchstwert extrem von den anderen Werten ab; er wurde bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Im Zechstein und Altpaläozoikum liegen die Bleidurchschnitte ziemlich hoch; auch nach Eliminierung eines hohen Wertes, bei dem eine anthropogene Komponente sicher sein dürfte (Parkplatz an der Straße), bleibt der Durchschnitt immer noch deutlich über dem im Schwarzschiefer-Programm ermittelten Median. Die Vermutung, daß es sich um eine allgemeine Erhöhung des Bleipegels durch die oberflächennahe Entnahme (Niederschlagsblei) handelt, könnte nur durch direkte Vergleichsmessungen an größeren Probenzahlen geprüft werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

	<u>Cu</u> (Lit.)	<u>Zn</u> (Lit.)	<u>Pb</u> (Lit.)
Devon/Karbon	1 - 80	26 - 440	27 - 580
Ø 18 Proben	26 (43 ¹)	141 (98 ¹)	54* (16 ¹)
Zechstein	8 - 90	36 - 210	67 - 1175
Ø 6 Proben (ohne Verer- zungen !)	40	154	322
Buntsand- stein	4 - 40	21 - 155	11 - 42
Ø 9 Proben	13 (20 ²)	54 (25 ²)	33 (30 ²)
Muschelkalk	4 - 15	17 - 52	56 - 97
Ø 6 Proben	9 (15 ²)	30 (15 ²)	80 (65 ²)
Keuper	12 - 44	30 - 431	42 - 4400
Ø 8 Proben	26	111	105*

* ohne je 1
Extremwert

¹ Sauerland (aus : Schwarzschiefer-Pro-
gramm, DFG, vorl. unveröff. Bericht, BAU-
MANN, 1973 - Mediane)

² Franken (GEORGOTAS & UDLUFT, 1973 , arithm.
Mittel)

Tab. 3 Schwermetallgehalte (in ppm) der Gesteine im Die-
melgebiet

An Vergleichsproben mit deutlich erkennbaren Verwitterungserscheinungen auf Kluftflächen oder in Randpartien (sekundäre Kluftbestege, höhere Porosität bis zum Zerbröckeln, Farbveränderungen u. ä.) wurden unterschiedliche Anreicherungen der drei Schwermetalle in den betreffenden Verwitterungspartien festgestellt. An Dolomitproben aus dem Zechstein bei Niedermarsberg wurden für Cu Anreicherungen zwischen 10 und 900 %, für Zn zwischen 0 und 450 % und für Pb von 0 bis 25 % gemessen. Bei Kupfer und Zink ist eine Beeinflussung durch die zurückliegende Verhüttungstätigkeit im Glinde tal sehr wahrscheinlich (vergl. a. 3.14 und 3.2). Bei Buntsandstein-Proben ($s_{u/m}$, Stbr. gegenüber Trendelburg) liegen die entsprechenden Anreicherungen deutlich niedriger (Cu : 0 - 100 % , Zn : 15 - 70 % , Pb : 10 - 40 %).

3.14 Die Kupfer-Vererzungen im Niedermarsberger Raum

Da die Kupfervorkommen der Zechstein/Karbon-Grenze im Niedermarsberger Raum - wie dies in den folgenden Abschnitten dargestellt werden wird - eine große Rolle für die Kupfer-Konzentrationen in Sedimenten und Wässern der Glinde und Diemel spielen, soll hier kurz die geologische Situation und die bergbauliche Tätigkeit der Vergangenheit skizziert werden (ausführliche Beschreibungen bei KIPPER, 1908, PAECKELMANN, 1930, RICHTER-BERNBURG, 1949/50) :

Kupfervererzungen sind am Ostrand des Rheinischen Schiefergebirges von Niedermarsberg (früher: "Stadtberge"), Thallitter, Twiste und Frankenberg bekannt. Sie sind an die Störungen des Hauptabbruchs der Rheinischen Masse gebunden und als Imprägnationen von Klüften und Spalten in Horizonten des Zechsteins und des unterliegenden Unter-Karbons zu deuten ; da bei Wrexen und südlich davon bis in den Raum Twiste ähnliche Kupfervererzungen auch im Buntsandstein auftreten, ist eine aszendente Entstehung wahrscheinlicher als eine häufig diskutierte deszendente. Als Erzminerale in Lyditen, Konglomeraten, Letten, Mergeln und Kalken werden Kupferglanz, Kupferkies, Malachit, aber auch Zinkblende und Bleiglanz beschrieben.

Bergbauliche Tätigkeit ist im Niedermarsberger Gebiet seit dem 12. Jahrhundert überliefert. Nachdem 1945 die Förderung und Verarbeitung der Kupfererze eingestellt wurde, zeugen nur noch die Stollenmundlöcher und Halden rechts und links der Glinde, südlich Niedermarsberg, von der bergbaulichen Aktivität ; die tiefsten Baue der Gruben Oskar und Mina (Bilstein und Jittenberg, Zechstein über Karbon) reichten bis maximal 30 m unter die Talsohle der Glinde.

Die Verhüttung erfolgte Ende des 19. Jhdts. zunächst durch Säurelösung oxidischer Erze, seit 1924 durch Imprägnation mit eisenhaltigen Lösungen und anschließenden 2 - 3-jährigen Oxidationsprozess auf Halde mit nachgezogener Laugenberieselung und Gewinnung von Zementkupfer. Nachdem im

Dritten Reich eine rigorose Ausbeutung der Erze und Verhüttung in einem Direktverfahren^{*} erfolgte, wurde der Anfang der 30-er Jahre geplante Bau einer Flotationsanlage nicht mehr durchgeführt.

Analysen von Haldenmaterial und Rückständen aus der Kupferproduktion sind in den Tabellen im Anhang (Tab. A_{II}) der Arbeit wiedergegeben.

3.2 Schwermetall-Gehalte der Böden

Bei der Auswertung der Analysen von Bodenproben aus dem gesamten Einzugsgebiet der Diemel hat sich gezeigt, daß die Art der Bodenprobe von entscheidender Bedeutung für die Schwermetallgehalte ist : dies betrifft vor allem den Entwicklungsgrad und die Nutzung eines Bodens, wie auch den Entnahmepunkt innerhalb eines Bodenprofils. Eine Beschreibung der wichtigsten diesbezüglichen Verhältnisse der jeweils entnommenen Proben ist deshalb den im Anhang mitgeteilten Ergebnissen der Schwermetall-Analysen vorangestellt (s. Anhang, Tab. B).

Ganz allgemein unterstreichen die Ergebnisse die Be-

^{*}

" Der Schnee im Glindetal war in jener Zeit blutrot gefärbt " (Hüttenstaub, mdl. Mitteilung eines Ortsansässigen)

deutung des Anteils an organischer Substanz (Humus) für die Schwermetallgehalte. Die höchsten Konzentrationen an Kupfer, Zink und Blei wurden stets in den Oberböden von Waldgebieten gemessen, wo die Auflage praktisch vollkommen aus Nadel- oder Laubstreu oder -förna[✱] bzw. Rohhumus besteht. Demgegenüber zeigen Oberböden mit geringerem Humusgehalt oder überwiegend mineralische Horizonte innerhalb eines Bodenprofils durchweg geringere Gehalte an diesen Schwermetallen. Bei Freilandböden, die überwiegend ackerbaulich oder weidewirtschaftlich genutzt werden, weichen die Konzentrationen von Cu und Zn nicht wesentlich von denen der Ausgangsgesteine ab (vergl. Tabelle 4) ; die Bleigehalte liegen im Durchschnitt sogar niedriger (hoher Bleigehalt der Keupergesteine !).

Gegenüber den Freilandböden lassen die Waldböden bei allen drei Metallen einen Anreicherungsfaktor zwischen 1.4 und 2.7 erkennen, obgleich die zugehörigen Gesteinsgehalte in

✱ Förna : bezeichnet das organische Material der Auflage, das sich im Gegensatz zur frischen Streu in einem Anfangsstadium der Umwandlung befindet (bei der Probennahme wurde keine Differenzierung vorgenommen).

vergleichbarer Größenordnung-liegen (Gesteine unter Freiland- gegenüber Waldböden) . Aus der Reihe der hier

	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
Freilandböden (vorw. ackerbau- lich oder weide- wirtschaftlich ge- nutzt)	20	82	42
----- zugehörige Aus- gangsgesteine (Buntsdst., Mu- schelkk. u. Keuper	16	65	73
Waldböden	60	133	165
----- zugehörige Ausgangs- gesteine (Devon/Karbon, Zechst., Muschelkk. u. Buntsdst.)	22	95	122

Tab. 4 Vergleich der Schwermetallgehalte von Freiland- und Waldböden und der Gesteine, aus denen diese Böden hervorgegangen sind (Durchschnittswerte)

untersuchten Waldböden fallen jedoch noch Proben mit besonders stark erhöhten Kupfer- (Probe 138, Oberboden aus

Mischwald auf Oberem Zechstein unweit Niedermarsberg [✱]) und Bleigehalten auf (Proben 120 u. 146, beides Oberböden aus Fichtenbeständen im Sauerland). Da dies wiederum besonders die Bleikonzentrationen aus Böden niederschlagsreicher Gebiete betrifft, muß neben der Anreicherung durch den Humifizierungsprozess auf eine zusätzliche Quelle nicht-geogener Natur geschlossen werden. Dies untermauern auch untersuchte Bodenprofile aus dem Reinhardswald und vor allem dem Sauerland : in Abb. 6 sind als Beispiel die Ergebnisse einer solchen Detail-Untersuchung für Probe 120 (Diemelquelle) dargestellt. Von unten nach oben findet eine stetige Blei-Anreicherung statt, während an keiner Stelle ein Auslaugungshorizont festzustellen ist, wie dies für Kupfer und Zink der Fall ist. Weiterhin ist die erheblich leichtere "Löslichkeit" des Bleis durch Komplexon (AEDTA), speziell in den oberen Horizonten, ein Hinweis auf die große Verfügbarkeit in Form von vorwiegend schwach gebundenen (sorbierten und chelatisierten) Bleiionen oder -Verbindungen. Hierin kommt insgesamt einmal die Konzentrations-Aufstockung durch Präzipitation wie zum anderen auch die Filterfunktion der Waldbedeckung und Akkumulation durch die Humussubstanz zum Ausdruck.

✱

Die erhöhten Cu- und auch Zn-Gehalte lassen auf Rückstände der Verhüttungsauswürfe, also eine "Verseuchung" des Gebietes um Niedermarsberg schließen, was sonst nirgendwo beobachtet wurde.

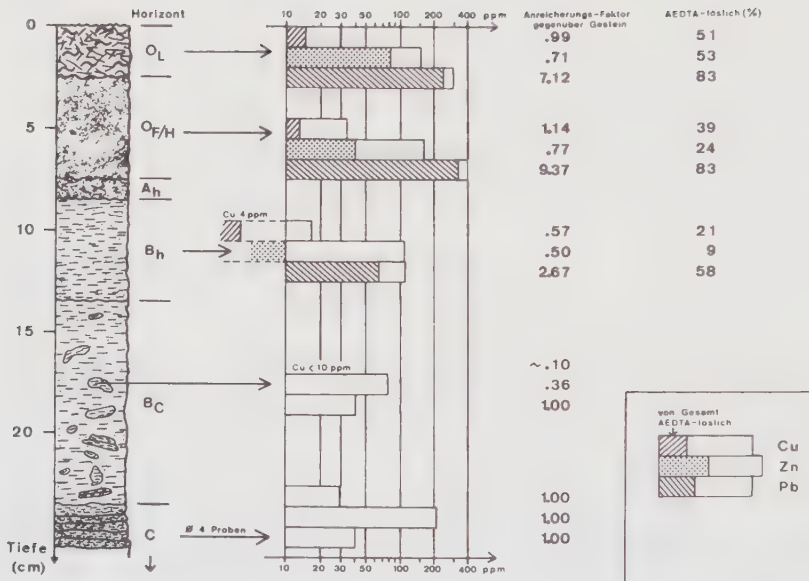


Abb. 6 Schwermetall-Untersuchung eines Bodenprofils (schwach entwickelte Braunerde, geringmächtig) über Tonschiefer des Adorfiums (Probe 120) an der Diemelquelle (Buchen-/Fichten-Mischwald, Hanglage zum Quellbach). Die Säulen stellen die Gesamtgehalte im jeweiligen Boden-/Gesteins-Horizont dar, die schraffierten und punktierten Teile den in 0.1 molarer AEDTA löslichen Anteil.

3.3 Die Sedimente

3.31 Sedimentbildung und Korngrößenspektrum

Korngrößenverteilungen von Flußsedimenten sind eine Funktion des angelieferten Materials im Einzugsbereich und der Transportkraft (Produkt aus Gefälle und hydraulischem Querschnitt, bzw. Tiefe des Flusses). So weisen die Quellbäche von Diemel und Hoppecke mit ihrem starken Gefälle meist nur sehr wenig Feinmaterial auf. Ein Großteil der feineren Fraktionen kann erst im Stausee und im Mittel- und Unterlauf der Diemel temporär sedimentiert werden, wenn die Transportkraft für einen bestimmten Korngrößenbereich unterschritten wird. Größere Sedimentmengen - vor allem im Ton-, Silt- und z.T. Sandbereich des Korngrößenspektrums - finden sich z.B. am Einstau der Diemel in den Stausee, wo sich im Laufe der Zeit (Bau der Talsperre Ende der 20-er Jahre) eine delta-ähnliche Sedimentschicht bis maximal ca. 2,50 m Dicke gebildet hat. Der Median einer Kornverteilungskurve (Summenlinie) dieser Sedimente geht gegenüber dem Oberlauf auf etwa 20 μ zurück; Korngrößen des Sand- und Kiesbereiches sind nur am Grunde der Einlaufrinne anzutreffen (bei spätsommerlichen Tiefständen freiliegend) .

Unterhalb der Talsperre wird bis zum östlichen Paläozoikums-Ausstrich nur wenig Feinmaterial temporär sedimentiert. Etwas mehr findet sich in Nebenflüssen und -bächen wie

Hoppecke und Glinde, die ein geringeres Gefälle haben. Auch anthropogene Einflüsse wie z.B. die starke Anlieferung von Sedimentmaterial durch Schotterwerke an der Hoppecke bei Messinghausen spielen eine Rolle (vergl Abb. 7 a). In den weiten Tälern des Mittel- und Unterlaufs der Diemel sowie

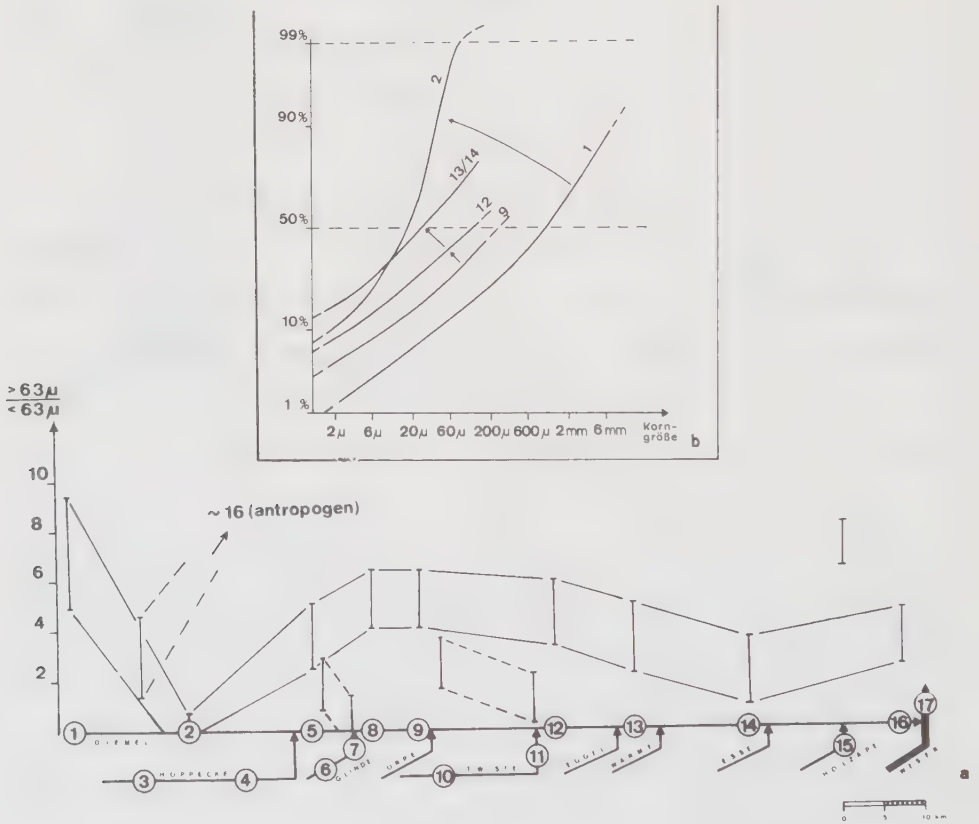


Abb 7 Änderung des Quotienten aus den Fraktionen >63 und $<63\mu$ als Maß für die Korngrößen-Verteilungen entlang der Diemel (a) und typische Summenkurven der Korngrößen für die Punkte 1 , 2 (= Stausee), 9, 12 und 13/14 (b).

der größeren Zuflüsse ist die Sedimentation höher. Als Beispiele für die Korngrößenverteilungen im Flußverlauf sind in Abb. 7 a/b die Änderung des Quotienten aus den Fraktionen >63 und $<63 \mu$ sowie typische Kornverteilungen von fünf verschiedenen Diemel-Punkten dargestellt.

3.32 Mineralische und chemische Hauptkomponenten der Sedimente

In Tabelle 4 sind halbquantitativ die Mineralbestände einzelner Korngrößenklassen der rezenten Sedimente wiedergegeben. In den Fraktionen $<2 \mu$ und $2 - 6 \mu$ herrschen Illit und Chlorit vor (entsprechend liegen die Kalium- und Magnesium-Gehalte bei 2 - 3 % resp. 1 - 2 %); dies gilt vor allem für die Gewässer des Paläozoikums, ist aber bis zur Mündung der Diemel in die Weser zu verfolgen. Im Einzugsbereich von Buntsandstein, also etwa ab Punkt 9 flußabwärts, kommt in den feinen Fraktionen Kaolinit in wenigen %-Anteilen hinzu. Bis auf Punkt 4 (Hoppecke im Einzugsbereich von Diabas-Mandelsteinen) sind die Sedimente in Devon/Karbon-Gebieten karbonatfrei; doch auch in den Bereichen von Zechstein, Muschelkalk und Keuper bleiben Calcit und Dolomit im wesentlichen auf die Silt- bis Sandfraktionen beschränkt (stets starker Anstieg der Calcium-Werte zu gröberen Fraktionen). Feldspäte sind in den Sedimenten des Oberlaufs

stärker vertreten als im Mittel- und Unterlauf ; auf Grund ihrer leichteren Verwitterbarkeit verschwinden zu den kleineren Korngrößen hin die Plagioklasse eher als Kalifeldspäte (übereinstimmend mit gleichsinniger Abnahme der Na-Gehalte). "Durchläufer" in allen Sedimenten, naturgemäß vor allem in den Fraktionen über $6\ \mu$, ist Quarz, dessen Gehalte bis über 90 % betragen können.

In den Fraktionen $< 2\ \mu$ zeigen die röntgenografischen Übersichtsaufnahmen einiger Sedimente Anteile von Wechsel-lagerungs-Mineralen (m.l.) an, wobei es sich um Illit-Chlorit, Illit-Montmorillonit oder Chlorit-Montmorillonit handeln dürfte (eine genauere Untersuchung erfolgte nicht).

Punkt	Fraktion	Quarz	Feldspäte Plagiocl. Kalifsp.		Illit	Chlorit	Montm.	Kaolinit	Calcit	Dolomit	Sonstige
1	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$	(X) X	(X)	(X)	XXX XXX	XXX XXX	(X)	(X)			
2	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$ $> 63\ \mu$	(X) X XXX XXX	(X) (X) X XX	(X) (X) X X	XXX XXX (X) X	XXX XXX (X) X					m.l.
3	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$	X X XXX	X X X	X X X	XXX XXX XX	XXX XXX XX					m.l.
4	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$ $> 63\ \mu$	(X) X XXX XXXX	X X X X	(X) (X) X X	XXX XXX XX X	XXX XXX XX X			(X) X X		
5	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$	(X) X XXX	(X) X X	X X X	XXX XXX XX	XXX XXX XX					
6	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$ $> 63\ \mu$	(X) X XXX XXX	X X X X	(X) (X) X X	XXX XXX X X	XX X (X) (X)	(X)	X		X X	
7	$< 63\ \mu$ $> 63\ \mu$	XXX XXX	X X	X X	X X	X X			XX XX	X X	
8	$< 2\ \mu$ $< 63\ \mu$ $> 63\ \mu$	X XXX XXX	X X X	X X X	XXX XX X	XX X X			X X	X X	
9	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$	(X) (X) XXX	(X) (X) X	(X) (X) XX	XXX XXX XX	XXX XXX XX		(X)			
10	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$	X X XXXX	(X) (X) X	(X) (X) XX	XXXX XXX X	XX XX X		(X) (X)			
12	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$	X X XXXX		X	XXX XXX X	XXX XXX X		(X) (X)	(X) (X)	X X	
13 +14	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$	X X XXX	X X X	X X X	XXX XXX X	XXX XXX X		(X)			Gips(14)
15	$< 2\ \mu$ $2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$	X X XXXX	(X) (X) X	(X) (X) X	XXX XX (X)	XXX XX (X)		X			
16	$2-6\ \mu$ $< 63\ \mu$	X XXXX	(X) X	(X) X	XXX X	XXX X			X	(X) (X)	

XXXX Hauptkomponente (> 90 %)
 XXX sehr häufige Komponente (40-90 %)
 XX häufige Komponente (10-40 %)
 X untergeordnete Komponente (wenige %)
 (X) Spur

Tab. 4

Halbquantitative
 Darstellung der
 Mineralbestände
 einzelner Frak-
 tionen der Sedi-
 mente im Diemel-
 gebiet (m.l. :
 mixed-layer-Mine-
 rale in Tonfrak-
 tionen)

Allgemein ist festzustellen, daß insbesondere die Illite in der Tonfraktion oft schlechte Kristallinität (niedrige peaks des 001-Reflexes bei großer Halbwertsbreite) aufweisen, ein Hinweis auf möglichen Einbau organischer Substanz (vergl. a. nächsten Abschnitt) auf Zwischenschichten; eine Korrelation von Kristallinität und organischem Kohlenstoffgehalt läßt sich jedoch nicht feststellen.

3.33 Organische Substanz der Sedimente

Ein Teil der fraktionierten Sedimentproben wurde durch Trockenverbrennung auf organischen Kohlenstoff untersucht. Die höchsten Gehalte an org. C (bis zu 10 %) wurden stets in der Fraktion $< 2 \mu^*$ gemessen ; zu den gröberen Korngrößen nehmen die Gehalte meist kontinuierlich auf 2 - 4 % in der Grobsiltfraktion ab. Die Sandfraktionen zeigen stark schwankende Gehalte; im Diemelsee und stellenweise im Unterlauf kann die Fraktion $> 63 \mu$ überwiegend aus organischem Material bestehen. Eine Umrechnung von org. C auf organische

* Strenggenommen ist die Klassierung der Sedimente in Korngrößen für die organische Substanz nicht gültig, da Form (in der Sedimentgeologie idealisiert als Kugel vorausgesetzt) und spezifisches Gewicht hierfür nicht den mineralischen Komponenten gleichzusetzen sind. Trotzdem bleibt durch die gleiche Aufbereitungsmethode bei allen Proben ein Vergleich von organischen Substanzen in einzelnen Fraktionen sinnvoll.

Substanz ist auf Grund der unterschiedlichen, im Feinanteil der Sedimente meist unbekannten Zusammensetzung nicht unmittelbar möglich ; für pflanzliche organische Substanz dürfte jedoch ein Faktor von 4 - 5, für humifizierte Substanzen ein solcher von etwa 2 (wie in der Bodenkunde verwendet) einen realistischen Umrechnungswert darstellen.

Während in den groben Fraktionen die unmittelbare Herkunft der organischen Substanz als überwiegend pflanzlicher Detritus zu erkennen ist, kann in den Tonfraktionen der organische Anteil makroskopisch meist nicht mehr identifiziert werden ; eine mechanische Trennung von mineralischen und organischen Komponenten ist hier nicht mehr möglich.

3.34 Schwermetallgehalte der Sedimente

3.341 Gehalte der Gesamtproben

Für den gesamten Flußverlauf sind in Abb. 8 die aus allen entnommenen Proben gemittelten Gehalte der Sedimente an Kupfer, Zink und Blei wiedergegeben. Gegenüber den durchschnittlichen Gesamtgehalten in den Quellgebieten von Diemel und Hoppecke (Altpaläozoikum) treten an den Punkten 4 (Hoppecke bei Hoppecke/Messinghausen) und vor allem 7 (Glinde bei Niedermarsberg) sprunghafte Erhöhungen der Konzentrationen von Blei bzw. Kupfer auf, die im ersten

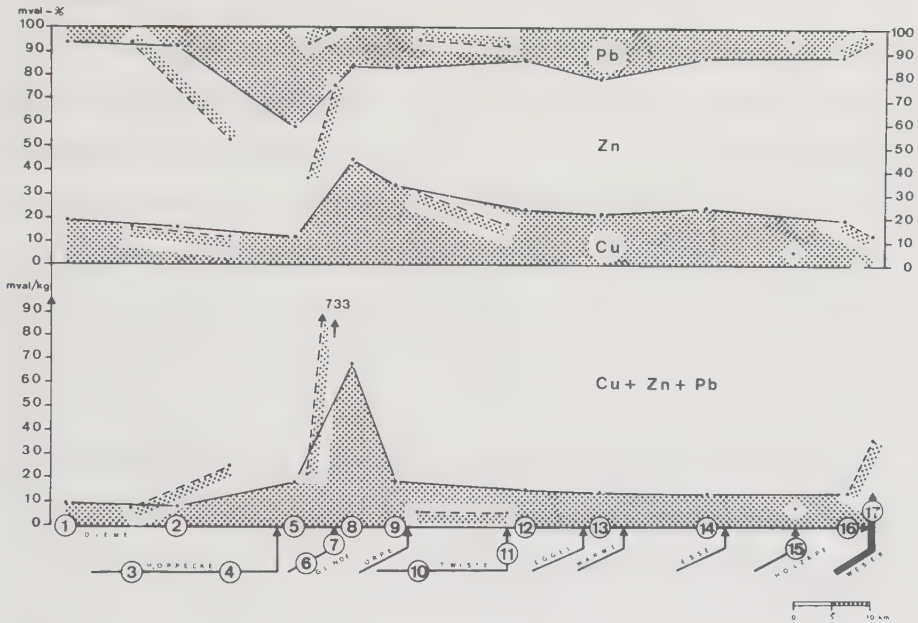


Abb. 8 Mittlere Schwermetallgehalte (Cu + Zn + Pb) in den Sedimenten und relative Anteile der einzelnen Metalle für das Flußgebiet der Diemel

Fall anthropogen - Batteriewerk Hoppecke und Kleinindustrie im Raum Brilon-Wald - und im zweiten Fall anthropogen/geogen[✱] - Cu-Vererzungen und Halden - bedingt sind.

✱

Eine eindeutige Trennung von geogener und anthropogener Komponente ist nicht möglich, doch dürfte auf Grund der Verbreitung von Haldenmaterial und Produktionsrückständen, die den Verwitterungslösungen leicht zugänglich sind, die anthropogene Komponente stärker betont sein.

Durch Sedimentmaterial mit niedrigeren Schwermetallgehalten aus den Zuflüssen flußabwärts werden diese Konzentrationsaufstockungen schnell wieder auf ein tieferes Niveau reduziert. Wider Erwarten läßt sich für alle Stationen auch eine Abhängigkeit der Höhe der Schwermetall-Belastung von den Abflußverhältnissen beobachten, insofern als nach hohen Abflußwerten die Konzentrationen deutlich niedriger liegen als zu Zeiten mittlerer und niedriger Wasserführung. Da sich diese Angaben auf das jeweilige Gesamtsediment (unfraktioniert) beziehen, sind verstärkte Erosion der Flußbettsedimente bei hoher Wasserführung bzw. die erhöhte Sedimentation bei Niedrigwasser eine hinreichende Erklärung, weil an diesen Vorgängen die feineren Sediment-Fraktionen mit ihren höheren Metallgehalten (s. nächsten Abschnitt) stärker beteiligt sind als die gröberen .

3.342 Konzentrationen in den einzelnen Fraktionen

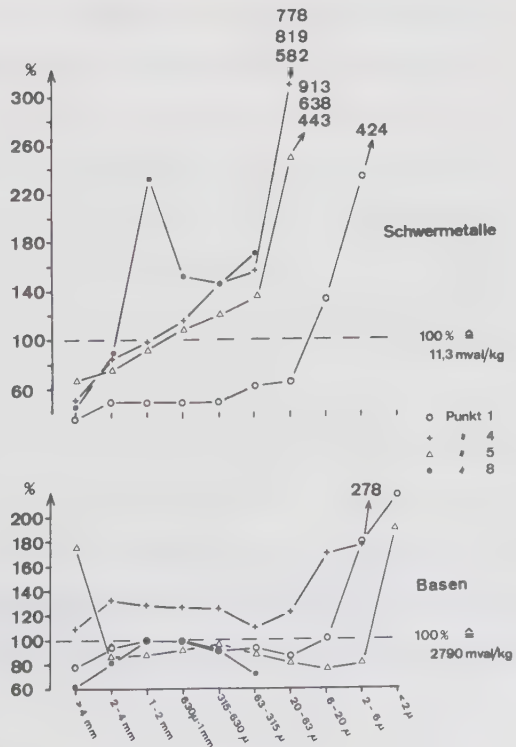
Die Untersuchung der Schwermetallgehalte der Sedimente wurde nicht nur auf die Tonfraktion $\leq 2 \mu$ oder das Gesamtsediment beschränkt, sondern bei einer Reihe von Proben auf die häufig vertretenen und im wesentlichen von Erosions- und Sedimentations-Prozessen betroffenen Korngrößen ausgedehnt. Damit wurde versucht, weitergehende Anhaltspunkte für das Verhalten der Schwermetalle in den Sedimenten zu erhalten,

als dies bei der Analyse nur einer einzelnen Kornklasse oder des Gesamtsediments mit jeweils wechselnden Kornklassenanteilen möglich sein dürfte. Die Ergebnisse solcher Analysen sollen im folgenden erläutert werden.

a) Unterschiede im Verwitterungsverhalten der Alkalien + Erdalkalien und Schwermetalle in den Fraktionen der Sedimente

Im Bereich des Devon/Karbon wurden an den Punkten 1, 4, 5 und 8 außer dem feinen Sedimentmaterial auch Sand- und Kiesproben genommen und die einzelnen Fraktionen analysiert (Abb. 9). Die Durchschnittsgehalte der Sand- und Kiesfrak-

Abb. 9 Unterschiedliches Verhalten von Basen (K + Na + Ca + Mg) und Schwermetallen (Cu + Zn + Pb) bei der Verwitterung dargestellt am Korngrößenspektrum der Sedimente von vier Punkten im Paläozoikum



tionen an Alkalien und Erdalkalien (Basen) sowie der drei Schwermetalle Kupfer, Zink und Blei wurden als Bezugspunkt gleich 100 gesetzt.

Trotz leichter Erhöhung durch Diabasanteile bei Punkt 4 liegen die Basengehalte in den groben Fraktionen in der gleichen Größenordnung wie die Durchschnittsgehalte unverwitterter Gesteine des Altpaläozoikums (2400 - 2800 mval/kg). Von den Kies- zu den Sandfraktionen zeigt sich insgesamt mit abnehmender Korngröße zunächst eine leichte Verringerung der Alkali- und Erdalkali-Konzentrationen, ein Effekt, der auf die Verwitterung dieser Komponenten zurückzuführen ist. In den Siltfraktionen und besonders stark in der Tonfraktion aber steigt die Basenkonzentration stark an, was wohl auf zunehmende Sorption zurückzuführen ist.

Im Vergleich zum Verwitterungsverhalten der Basen ergibt die parallele Analyse der Schwermetalle ein etwas anderes Bild. Die Gehalte in den hier untersuchten Mittel- und Grobkiesfraktionen (>4 mm) entsprechen am ehesten den Durchschnittsgehalten der Ausgangsgesteine (6 - 7 mval/kg). Die Konzentrationen nehmen zu kleineren Korngrößen hin stetig zu und erreichen im Siltanteil und besonders in der Tonfraktion wie die Basen Höchstwerte.

Aus diesem Vergleich folgt, daß bei der Verwitterung des Gesteins (die Gehalte in den Kiesfraktionen entsprechen etwa denen der Ausgangsgesteine) , gleichbedeutend mit abnehmenden Basengehalten, die Schwermetalle nicht im

gleichen Maße abnehmen, sondern umgekehrt angereichert werden. Durch eine Überschlagsrechnung kann abgeschätzt werden, daß diese Anreicherung nur relativ ist, also auf den stärkeren Verlust an Basen zurückgeführt werden kann. Dies kann durch die Einbeziehung des Wasserchemismus in die Betrachtung untermauert werden ; wenn man davon ausgeht, daß die bei der Verwitterung frei werdenden Basen und Schwermetalle je nach dem Ort des Stoffumsatzes entweder der Bodenlösung oder der Porenlösung der Sedimente im Gewässer zu kommen (und damit dem Fließwasser), so sollte das Verhältnis der Kationen zu den Schwermetallen im Wasser größer sein als das Verhältnis derselben Komponenten im Ausgangsgestein. Bei gleicher Verwitterungs-Intensität und Abgabe ans umgebende Medium (was sich schließlich im Gewässer-Chemismus niederschlagen würde) müßten beide Quotienten in derselben Größenordnung liegen.

Ein Vergleich der aus Durchschnittswerten für die hier untersuchten Bereiche gebildeten Quotienten aus Kationen- (bzw. Basen-) und Schwermetall-Konzentrationen in Gestein und Wasser bestätigt die Richtigkeit der ersten Annahme :

$$Q_1 = \frac{\varnothing \text{ Kationen im Wasser}}{\varnothing \text{ Schwermetalle im Wasser}} = \frac{4.0 \text{ mval/l}}{.0006 \text{ mval/l}} = 6600$$

$$Q_2 = \frac{\varnothing \text{ Basen im Gestein}}{\varnothing \text{ Schwermetalle im Gestein}} = \frac{2400 \text{ mval/kg}}{6.5 \text{ mval/kg}} = 370$$

$$Q_3 = \frac{\emptyset \text{ Basen (Gestein)}}{\emptyset \text{ Kationen (Wasser)}} = \frac{2400 \text{ mval/kg}}{4.0 \text{ mval/l}} = 600$$

$$Q_4^* = \frac{\emptyset \text{ Schwermetalle (Gestein)}}{\emptyset \text{ Schwermetalle (Wasser)}} = \frac{6.5 \text{ mval/kg}}{.0006 \text{ mval/l}} = 11000$$

Der Vergleich von Q_3 und Q_4 zeigt ebenfalls die stärkere Verwitterungsresistenz der Schwermetalle gegenüber der der Alkalien und Erdalkalien.

Der Bilanz-Charakter dieser Betrachtung sagt jedoch noch nichts über den Ort dieser chemischen Verwitterungsvorgänge aus ; dazu müssen auch Bodenanalysen mit einbezogen werden (Kap. 5).

b) Änderung der relativen Schwermetall-Anteile mit steigenden Gesamtgehalten

Alle bei der 4. und 5. Probennahme entnommenen Sedimentproben wurden in einen Ton- und Silt- und einen Restanteil $>63 \mu$ fraktioniert und jede Fraktion auf ihren Schwermetallgehalt untersucht. In Abb. 10 a sind als Ergebnis die Gesamtgehalte (Summe aus Cu, Zn und Pb, in mval/kg) gegen

*

Der Quotient Q_4 ist gleichbedeutend mit dem Kehrwert des gebräuchlichen Begriffs des "Migrationskoeffizienten" M

$$\left(M = \frac{\text{Konz. i. Wasser} \cdot 1000}{\text{Konz. i. Gestein}} \right) \quad M \text{ wäre hier } \approx .09$$

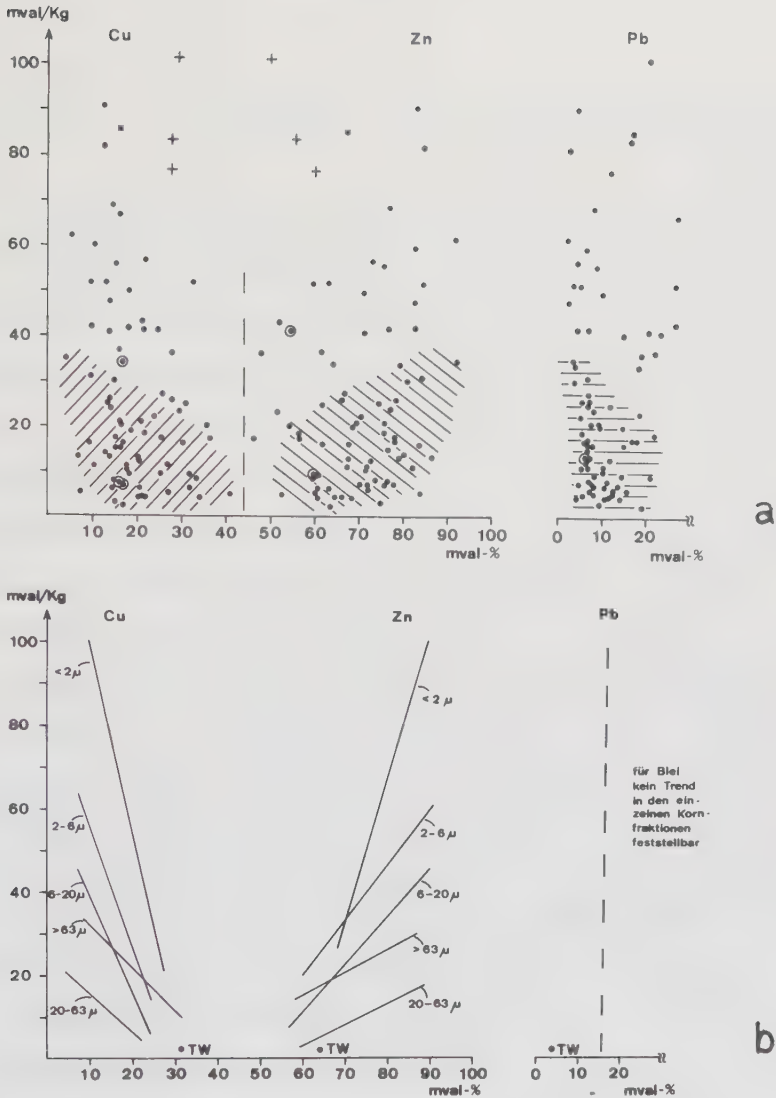


Abb. 10

Absolutgehalte (Summe aus Cu, Zn u. Pb in mval/kg) und relative Anteile der Schwermetalle in den Sedimentfraktionen der 4. u. 5. Probenreihe; die von der "Normalverteilung" abweichenden Werte (anthropogener Einfluß !) von Cu u. Zn sind nur für $< 2\mu$ durch +-Signatur hervorgehoben - eingekreist : Doppelwerte, schraffierter Teil : hauptsächlich Proben von altpaläozoischem Gebiet - (a). Trendlinien für die einzelnen Fraktionen der 4. Probenreihe mit der Lage des Turekian-Wedepohl-Standards (TW) als Vergleich (b).

die relativen Anteile der drei Schwermetalle (mval-%) dargestellt.

Zink stellt mit 50 bis 90 mval-% den Hauptanteil der drei Metalle vor Kupfer (5 - 40 mval-%) und Blei (3 - 30 mval-%). Innerhalb einer Probe ergibt sich fast ausnahmslos eine Abnahme der Schwermetall-Konzentrationen mit zunehmender Korngröße bis in den Grobsilt-Bereich.

Auffällig ist die Tatsache, daß für jede Korngröße - ausgenommen die Proben, die aus anthropogen beeinflussten Bereichen stammen - eine Zunahme im Gesamt-Schwermetallgehalt sich zugunsten des Zinks auswirkt, während die relativen Anteile hauptsächlich des Kupfers entsprechend zurückgehen (schematisch durch die Geraden für jede Korngröße in Abb. 10 b dargestellt) ; für Blei ist keine solche Tendenz erkennbar. Für den größten Teil der fraktionierten Proben aus dem Bereich des Altpaläozoikums (schraffierte Teile in Abb. 10 a) liegen die Absolutgehalte niedriger als in den Proben des Mittel- und Unterlaufs. Die Sedimente unterhalb Punkt 4 und 7 (in Abb. 10 a für Cu und Zn in den Fraktionen $< 2 \mu$ durch +-Signatur hervorgehoben) stellen Sonderfälle dar : sie weichen nicht nur in ihren absoluten, sondern mehr noch in den relativen Anteilen von Cu und Zn vom "Normalverhalten" ab.

Des weiteren geht aus dieser Untersuchung hervor, daß die Schwermetallkonzentrationen im Vergleich zu den in Abb. 10 b eingezeichneten Tonstein-Standardwerten nach Turekian & Wedepohl (T-W-Standards) um ein Vielfaches höher liegen.

Die Geraden in Abb. 10 b stellen Mittellinien für die Punktwolken der einzelnen Fraktionen dar und unterstreichen die Zunahme der Konzentrationen mit der abnehmenden Korngröße, sowie die relative Zunahme des Zinks. Eine Verlängerung der Geraden, wie sie sich für die Tonfraktionen ergibt, zu Werten um 2 - 3 mval/kg fällt recht gut mit den T-W-Standards zusammen (vergl. Kap. 5).

Diese Ergebnisse zeigen, daß sowohl die Gesamtkonzentration der Schwermetalle als auch ihre relativen Anteile in einem Sediment von der Korngröße (spezifische Oberfläche) und/oder bestimmten Komponenten in den einzelnen Korngrößen abhängen. Eine dieser Komponenten ist die organische Substanz, deren Anteil mit abnehmender Korngröße zunimmt, wie dies in Abschnitt 3.33 beschrieben wurde. Welche anderen Komponenten, deren Gehalte ebenfalls umgekehrt proportional zur Korngröße ansteigen, zusätzlich für eine Anreicherung an Schwermetallen in Frage kommen, soll am nächst-folgenden Beispiel gezeigt werden.

c) Korrelationen der Schwermetalle mit anderen Komponenten in den Sedimentfraktionen

Aus den Analysenwerten einer typischen Sedimentprobe aus dem Diemelstausee (6 Fraktionen) wurde eine Korrelationsmatrix für die Alkali-, Erdalkali-, Fe_2O_3 -, Mn-, $\text{C}_{\text{org.}}$ - und Schwermetalle berechnet, um zu ermitteln, zwischen welchen Elementen durch alle Fraktionen hindurch geochemische Ge-

meinsamkeiten festzustellen sind (Abb. 11).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 K									
2 Na	-.139								
3 Ca	-.745	-.542							
4 Mg	<u>.878</u>	.007	-.768						
5 Mn	.585	-.770	-.006	.608					
6 Cu	-.487	-.764	<u>.941</u>	-.572	.269				
7 Pb	-.393	-.836	<u>.891</u>	-.529	.352	<u>.951</u>			
8 Zn	.716	-.767	-.101	.615	<u>.961</u>	.201	.312		
9 Fe	<u>.874</u>	-.487	-.428	.859	<u>.899</u>	-.145	-.044	<u>.931</u>	
10 C _{org}	-.579	-.709	<u>.972</u>	-.613	.226	<u>.983</u>	<u>.952</u>	.128	-.207

Abb. 11 Korrelations-Koeffizienten-Matrix verschiedener Elemente aus fraktioniertem See-Sediment, signifikante Koeffizienten (für $\alpha = 1 \%$) von $>.870$ unterstrichen; (Fe als Fe_2O_3 gemessen) (vergl. Text)

Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 1 \%$ lassen sich folgende Elemente, die jeweils signifikant positiv miteinander korrelieren (Korrelations-Koeffizienten $>.870$), zu zwei Gruppen zusammenfassen :

Gruppe 1

Gruppe 2

Fe, Zn, Mn, (Mg, K)

Cu, Ca, Pb, C_{org.}

Von den drei hier speziell untersuchten Schwermetallen ergibt sich also für Kupfer und Blei eine starke Zuordnung zu organischem Kohlenstoff, während auf der anderen Seite die Korrelationen des Zinks zu Fe und Mn, aber auch K und Mg, welche die Hauptbasen der vorliegenden Tonminerale Illit und Chlorit darstellen, eher ein Zusammengehen dieser Elemente andeuten.

Eine Vielzahl von Analysen fraktionierter Sedimentproben aus dem gesamten Einzugsbereich zeigt, daß die Eisen- und Manganwerte ebenfalls kontinuierlich zu kleineren Korngrößen hin ansteigen. Aus der parallelen Zunahme von Gesamt-Schwermetallgehalten und C_{org.} und Fe/Mn mit abnehmender Korngröße läßt sich unter Einbeziehung der Relationen in den Korngrößen (wie dies weiter oben gezeigt wurde) schließen, daß der Anreicherungs-Prozess dem Zink stärker zugute kommt als Kupfer und Blei.

3.343 Bindungsfestigkeit der Schwermetalle in der Tonfraktion der Sedimente

Zur Ermittlung der Bindungsstärke der Schwermetalle an das Sedimentmaterial wurden an einem Beispiel zwei Methoden

verglichen : einmal wurden aliquote Teile der Fraktion $< 2 \mu$ eines Sediments aus der Weser (Probe 40 a) mit abgestuften Verdünnungen der für alle Aufschlüsse benutzten Säuremischung (vergl. 2.3) (an-)gelöst ; zum anderen wurde die gleiche Substanz in 25 ml 0.1 molarer Titriplex III (= AEDTA) geschüttelt. Die bei den jeweiligen Behandlungsmethoden gemessenen Werte von Cu, Zn und Pb sind in Tab. 5 und die relativen Anteile in Abb. 12 (und Tab. 5) dargestellt.

	Säure 10^0	Säure 10^{-1}	Säure 10^{-2}	Säure 10^{-3}	Säure 10^{-4}	Säure 10^{-5}	aq. dest.	Titri- plex
Zn ppm	2150	2089	1915	877	462	186	163	500
Zn %	100	97	89	41	21	9	8	23
Cu ppm	341	312	78	19	14	14	14	175
Cu %	100	91	23	6	4	4	4	51
Pb ppm	383	57	23	0	0	0	0	328
Pb %	100	15	6	0	0	0	0	86

Tab. 5 Die bei den verschiedenen Behandlungsmethoden gelösten Schwermetallgehalte und relativen Anteile (Erl. i. Text)

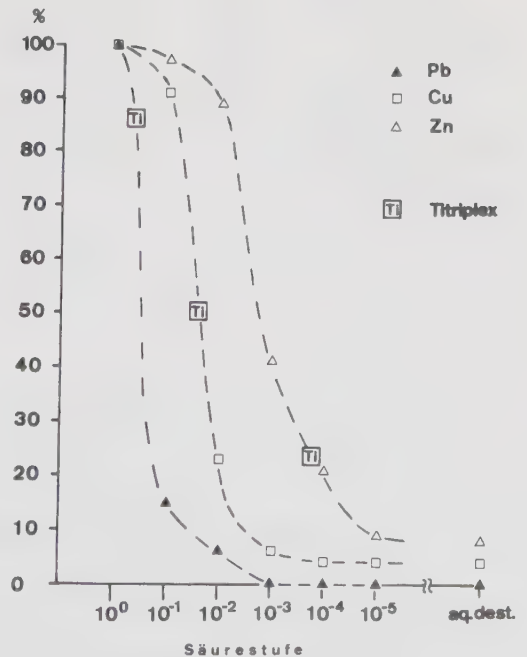
Gegenüber allen abgestuften Konzentrationen der Mineralsäure-Mischung zeigt das Zink die geringste Widerstandsfähigkeit, oder umgekehrt beste Löslichkeit ; Kupfer ist weniger löslich als Zink, aber löslicher als Blei, das praktisch erst in der konzentrierten Säuremischung ganz in Lösung geht. Die Reihenfolge der Löslichkeiten



gilt auch für eine als Vergleich durchgeführte Behandlung mit destilliertem Wasser.

Abb. 12

Darstellung der unterschiedlichen Bindungsfestigkeit von Cu, Zn und Pb anhand ihrer Löslichkeiten in abgestuften Säurekonzentrationen (10^0 = konz. Säuremischung, 10^{-1} = Verdünnung 1 : 10 usw.) und dest. Wasser. Im Vergleich dazu die gegenüber dem Zink stärkere organische Bindungsfestigkeit von Pb und auch Cu (metallorganische Komplexe). Die mit Ti bezeichneten Lösungsanteile beziehen sich jeweils auf 0.1 molare Titriplex-Lösung.



Genau umgekehrt verhalten sich die drei Schwermetalle gegenüber dem Komplexbildner. Auf Grund der Stabilitätskonstanten^{*1} der jeweiligen Metall-Komplexe ($pK_{Cu^{++}}$: 18.80 , $pK_{Pb^{++}}$: 18.04 , $pK_{Zn^{++}}$: 16.50) sollte das Kupfer am stärksten gebunden werden. Es zeigt sich, daß offenbar der größte Teil des Bleis hier stärker "verfügbar", d.h. an Oberflächen sorbiert und/oder schon komplex gebunden vorgelegen haben muß. Allgemein folgt, daß durch die Bildung von metall-organischen Komplexen erhebliche Mengen des gesamten Schwermetallgehalts freigesetzt werden können, die für Blei und Kupfer mit der Mobilisation durch starke Säurekonzentrationen vergleichbar sind^{*2}.

In destilliertem Wasser und in den Verdünnungsstufen der Säure bis etwa 10^{-3} bleiben die Gitter der Tonminerale weitgehend unzerstört, wie dies aus Übersichtsaufnahmen der Rückstände aus den Lösungsversuchen (Abb. 13) hervorgeht.

*1 aus JANDER & BLASIUS, 1965

*2 Dies bestätigt die Erfahrungen, die bei einer Reihe von Untersuchungen gemacht wurden (z.B. SCHÖTTLER, 1975).

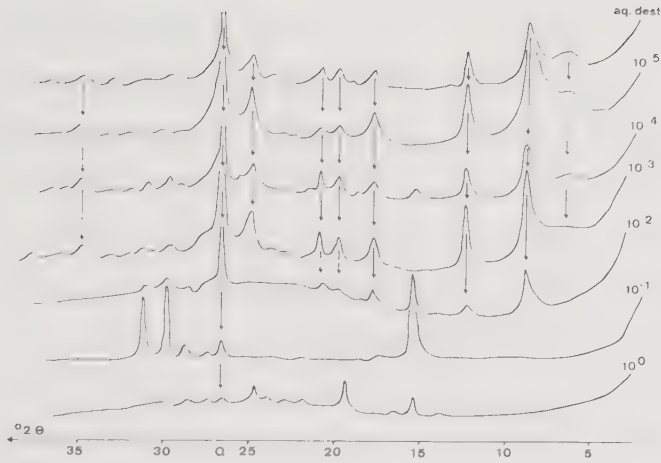


Abb. 13 Röntgenografische Übersichtsaufnahmen der Rückstände aus den Lösungsversuchen mit verschiedenen Säurestufen. Vom dest. Wasser (oben) zu den stärkeren Säurekonzentrationen verschwinden zunächst mixed-layer-Anteile der Tonminerale (ganz rechts) und bei Stufe 10^{-2} nach 10^{-1} brechen die Gitter der Tonminerale zusammen. (Bei den neu auftauchenden Linien bei 10^{-1} und 10^0 dürfte es sich um Aluminium-Fluorid-Aufschlußrückstände handeln.)

3.4 Schwermetallgehalte von Schwebstoffen

In Tabelle D im Anhang sind die Analysendaten von Schwebstoffen wiedergegeben, soweit die Ergebnisse verwertbar wa-

ren [✱]. Eine Untersuchung des Mineralbestands oder des Gehaltes an organischer Substanz konnte auf Grund der meist geringen Mengen ohne besonderen Aufwand nicht durchgeführt werden ; doch ist auf Grund des optischen Vergleichs zu sagen, daß die Zusammensetzung des Schwebes erwartungsgemäß etwa derjenigen der Sedimentfraktionen $< 2 \mu$ und $2 - 6 \mu$ entspricht, wobei die organische Komponente etwas stärker betont sein dürfte.

Im Vergleich zu den Sedimenten liegen die Schwermetallkonzentrationen der Schwebstoffe deutlich höher, doch zeigt eine Gegenüberstellung von Schwebstoffen und den kleinsten Fraktionen der Sedimente ($< 2 \mu$ und $2 - 6 \mu$), daß die Gehalte der Schwebproben nur noch wenig über denen dieser Fraktionen liegen : die Quotienten der Durchschnittsgehalte von Schweb und Feinsediment von gleichen Entnahmepunkten liegen für Kupfer bei 1.4, für Zink bei 3.6 und für Blei bei 1.8. Stark erhöhte Quotienten treten bei Punkt 8 für Cu (5.0) und Zn (3.2) und bei Punkt 13 für Zn (11.6) und Pb (7.9) auf, woraus auf eine stärkere Zufuhr mit dem Schweb bzw. auf zunehmende Sorption der betreffenden Elemente an diesen Punkten geschlossen werden kann. Eine eindeutige Klärung wäre nur bei einer dichteren Beprobung möglich, die hier nicht durchgeführt wurde.

✱

Für die Aufschlüsse von Feststoffen wurden in der Regel 500 oder 1000 mg Substanz eingesetzt; mit sehr viel geringeren Einwaagen ergibt sich ein steigender analytischer Fehler. Da bei einigen Schwebproben oft weniger als ca. 20 mg zur Verfügung stand, mußten auf Grund dieser Fehlerquelle die betreffenden Analysen verworfen werden.

Die jeweiligen Anteile der in Lösung bzw. mit den Schwebstoffen transportierten Schwermetalle wurden für den Verlauf der Diemel bei der 10. Probennahme untersucht (Schweb- und Wasserproben 102-111). Die Schweb-Frachten zu die-

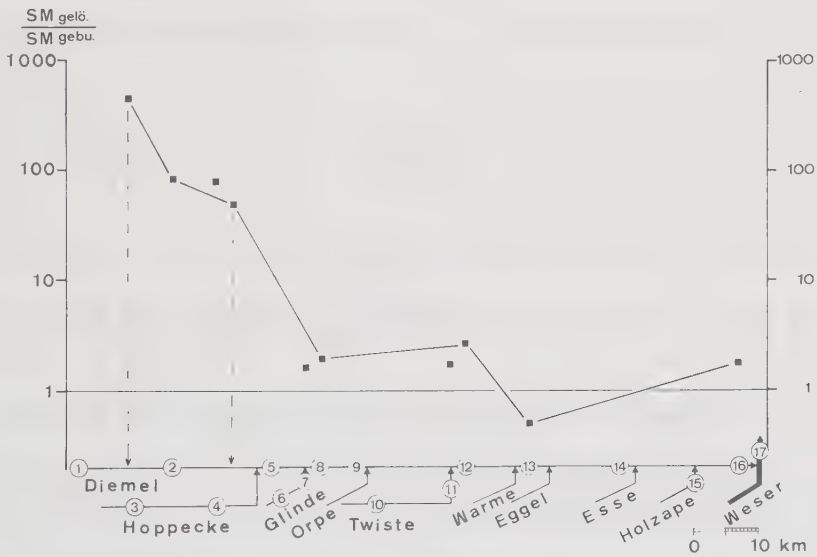


Abb. 14 Änderung des Quotienten aus im Wasser gelösten und an Schwebstoffe gebundenen Schwermetallgehalten (Summe aus Cu, Zn und Pb) auf dem Verlauf der Diemel für die 10. Probennahme

sem Zeitpunkt (rückläufiger Abfluß nach Hochwasser der 9. Probennahme, vergl. Abb. 2) lagen in mittlerer Größenordnung; die Schwermetallgehalte im Wasser, besonders auf paläozoischem Gebiet, waren jedoch relativ hoch (Kap. 4.312).

Anhand des Quotienten aus gelösten und an Schwebstoffe gebundenen Schwermetallen (jeweils auf 1 l Wasser bezogen) läßt sich Diemel-abwärts eine starke Abnahme zulasten des gelösten Anteils ablesen (Abb. 14). Der deutlichste Rückgang ergibt sich dabei für alle drei Schwermetalle am Ausgang des Paläozoikums nach Zufluß der Glinde, was auf den Einfluß des Gewässerchemismus hindeutet (Beschreibung in Kap. 4.). Während sich im Mittel- und Unterlauf die Quotienten aus gelöstem und gebundenem Schwermetall-Anteil für Zn und Pb auf etwa 1 einpendeln, liegt derjenige für Cu etwas höher (um 3).

An zwei weiteren Proben (2b , 60e) berechnete Quotienten für die Kationen ergeben einen Durchschnittswert von 75 gegenüber 2.6 für die Schwermetalle derselben Proben, worin die größere Affinität der Schwermetalle zu den Feststoffen zum Ausdruck kommt.

3.5 Schwermetallgehalte in organischen Substanzen (Beispiele von Land- und Wasserpflanzen)

Aus der Vielzahl organischer Substanzen im Einzugsgebiet der Diemel wurden einige Proben genommen, die typische Vertreter der Vegetation darstellen. Aus Waldgebieten sind dies Blatt- und Nadel-Streu bzw. -Förna von Buche, Eiche, Ahorn und Fichte ; die weitere Veränderung der Schwermetallgehalte durch den Prozess der Humifizierung deuten die Boden-Untersuchungen in Abschnitt 3.2 an. Weiterhin wurden Gras- und Krautproben, die direkt in Wasserläufen wuchsen auf ihre Kupfer-, Zink- und Blei-gehalte hin analysiert (Vergleich der Ergebnisse in Tab. 6) .

Die geochemische Häufigkeit der Schwermetalle in den Gesteinen bildet die Grundlage für die Gehalte in höheren Pflanzen, wobei allgemein nicht von einer selektiven Anreicherung durch die Pflanzen oder bestimmte Arten gesprochen werden kann, sondern höhere Konzentrationen in der Pflanzendecke auch in der Regel auf erhöhte Gehalte im Ausgangsgestein schließen lassen (in der Prospektion oft angewandte geochemische Erfahrung). Dies geht unter anderem auch aus einer Reihe von Untersuchungen über die Standortabhängigkeit der Schwermetallgehalte in Wald-Ökosystemen hervor (z.B. AHRENS, 1964 ; ULRICH, 1972). Pavlov (1972) hat in Buchenblättern und Fichten-

nadeln aus Waldbeständen des Sollings (Buntsandstein)
 durchschnittlich 50 ppm Zn gemessen (Nr. 3 in Tab. 6).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	22	31	-	17	13	14	113	12	2622
Zn	117	100	50	95	161	191	393	93	2075
Pb	204	230	-	130	74	47	27	7	312

- 1 Buchen/Fichten-Streu/Förna aus Wald über Tonschiefer, Oberdevon, Diemelquelle (Mittelwert aus 2 Proben)
- 2 Fichten-Streu/Förna, Wald auf Kulm-Grauwacke, Essentho
- 3 Buchen/Fichten-Streu, Wald auf Buntsandstein, Solling (Dissertation PAVLOV *)
- 4 Fichten-Streu/Förna, Wald auf Unt. Buntsandstein, Reinhardswald
- 5 Eichen/Buchen-Förna, Wald auf Trochitenkalk, Ob. Muschelkalk, SE- Manrode
- 6 Ahorn-Laub, Aufschüttung aus Karbonmaterial, Glindetal,
- 7 Gras aus Glinde-Wasser, Zechstein, Glinde-Quelle
- 8 Gras aus Alster-Wasser, Keuper, Alster-Quelle
- 9 Wasserkraut aus Diemel-Wasser, U-Karbon, Diemel in Niedermarsberg (unmittelbar nach Glinde-Zufluß)

Tab. 6 Vergleich der Cu-, Zn- und Pb-Gehalte organischer Substanzen des Diemel-Einzugsgebietes und Sollings (n. PAVLOV) ; alle Werte in ppm (Trockensubst.

*

Die Dissertation PAVLOV wurde mir freundlicherweise von Herrn Prof. Ulrich, Göttingen, zur Einsicht entliehen

Demgegenüber liegen die hier gemachten Messungen etwas höher ; dies trifft besonders für die Streu/Förna-Proben aus Waldgebieten des Altpaläozoikums zu, was mit höheren Durchschnitts-Gehalten an Zn der anstehenden Gesteine parallel geht (vergl. Abschnitt 3.13). Gesteinsbedingte Konzentrationserhöhungen zeigen sich z.B. in Gras aus dem Wasser in der Nähe der Glinde-Quelle (Nr. 7 in Tab. 6), wo Cu und Zn deutlich höher liegen als in einer vergleichbaren Probe auf Keuper-Gestein (Nr. 8). Die extremsten Gehalte an Cu und Zn zeigte ein im Diemelwasser wachsendes Kraut, das unmittelbar unterhalb des Zuflusses der Glinde entnommen wurde.

Während in den meisten organischen Substanzen die Reihenfolge der Konzentrationen der drei Schwermetalle

$$\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$$

lautet, was gegenüber der allgemeinen geochemischen Häufigkeit dieser Elemente eine stärkere Betonung des Bleis bedeutet, sind die Bleigehalte der organischen Substanzen in den Oberböden der niederschlagsreichen Waldgebiete des Sauerlands und Reinhardswaldes sogar höher als die Zinkwerte ($\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu}$). Zusammen mit den Anreicherungserscheinungen in den oberen Horizonten der beschriebenen Bodenprofile (vergl. Abschnitt 3.2 und Tab. B im Anhang) sind dies Hinweise auf verstärkte Immissionen des Bleis mit den Niederschlägen.

4. Hydrochemie der Diemel und ihrer Zuflüsse

4.1 Allgemeiner Gewässerzustand der Diemel und ihrer Zuflüsse

Die Gewässergüte der Diemel und ihrer Nebenflüsse wird in unregelmäßigen Zeitabständen u.a. durch das Amt für Wasser- und Abfallwirtschaft, Minden, geprüft. Aus diesen* und anderen veröffentlichten Untersuchungen geht hervor, daß der überwiegende Teil des Flußsystems als schwach verunreinigt anzusprechen ist (biologische Gewässergüteklasse meist oligosaprob bzw. β -mesosaprob) ; Bestandsaufnahmen der Schwermetallbelastungen im Diemelgebiet lagen bisher nicht vor.

Wie auch in den Untersuchungen dieser Arbeit festgestellt werden konnte, treten stärkere Verschmutzungen in der Hoppecke auf : durch Einleitungen von Produktionsabfällen der Kleinindustrie in Brilon-Wald, die sich besonders durch unnatürlich hohe pH-Werte und Kalium-Gehalte auswirken (Abb. 15), ist es in der Vergangenheit wiederholt zur Dezimierung von Forellenbeständen gekommen.

Weitere stärker verunreinigte Abschnitte (polysaprobe Gewässergüte) treten an Nebenbächen und Zuflüssen zur Diemel im Bereich von Ossendorf, um Ponenburg und S' Bühne auf, doch haben sie auf Grund der Selbstreinigung nur begrenzte Ausdehnung.

✱

Die Analysenergebnisse einer Bestandsaufnahme vom 3.8.1971 wurden mir dankenswerterweise vom Amt für Wasser- und Abfallwirtschaft, Minden, mitgeteilt.

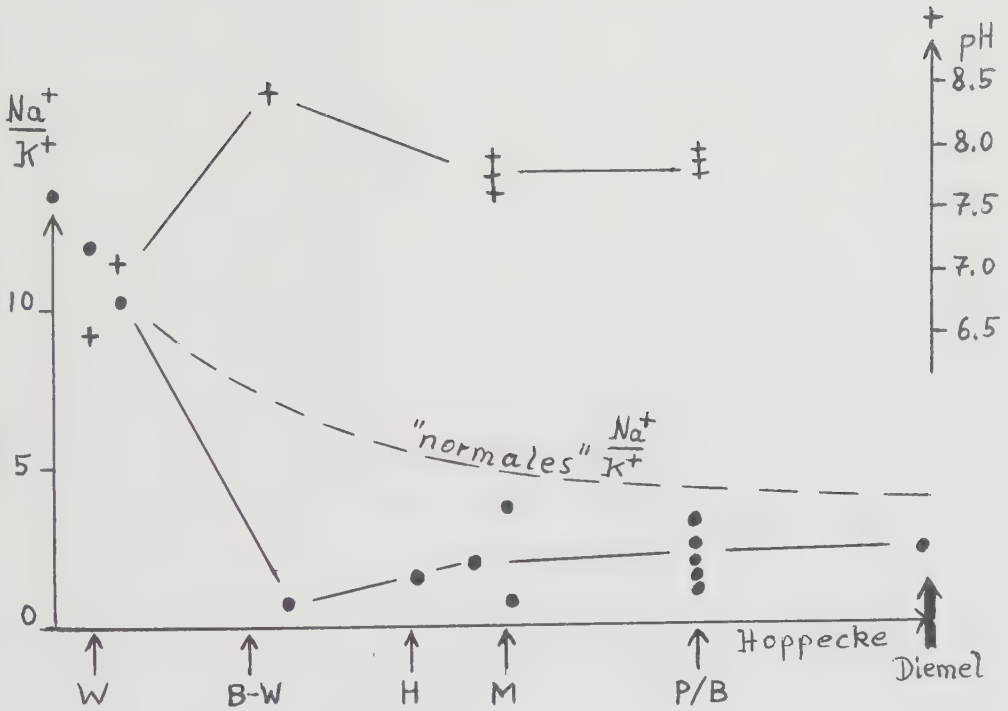


Abb. 15

$\frac{Na^+}{K^+}$ -Quotient und pH-Änderung als Verschmutzungsindikatoren an der Hoppecke (W : Willingen, B-W : Brilon-Wald, H : Hoppecke, M : Messinghausen, P/B : Padberg/Bredelar)

4.2 Mineralisation und Haptionen-Zusammensetzung

Zwischen Monatsabflüssen und Mineralisation ergeben sich signifikante, negative Korrelationen : für den Pegel Westheim wurde der Korrelationskoeffizient zu $r = -0.917$ (Irrtumswahrscheinlichkeit = 1 %) berechnet ; dies gilt etwa auch für den Pegel Karlshafen-Helmarshausen. Die Koeffizienten für die jeweiligen Tagesabflüsse tendieren noch deutlicher nach -1.000 . Erwartungsgemäß verhalten

sich also Abflüsse und Mineralisationen umgekehrt proportional.

Die Gesamtmineralisation (= Anionen + Kationen) der Wässer aus Altpaläozoikum- und Buntsandsteingebieten liegt mit 3 - 6 mval/l niedriger als diejenige aus gemischten Gesteinsprovinzen (z.B. Twiste aus Buntsandstein/ Muschelkalk mit 12 - 14 mval/l) oder aus reinen Kalkgebieten wie z.B. die Glinde aus Zechstein- oder Eggel und Alster aus Muschelkalk-/Keuper-/Löß-Gebieten mit 13 - 30 mval/l .

In Abb. 16 ist die Veränderung der Hauptionen längs der Diemel und ihrer größeren Zuflüsse dargestellt (vor dem geologischen Hintergrund). Anionen und Kationen zeigen deutlich den Bezug zum jeweiligen Gesteinshintergrund im Herkunftsgebiet (vergl. a. 3.1).

Das häufigste Kation ist das Calcium, dessen Anteil zwischen 50 und 85 mval-% schwankt, gefolgt von Magnesium (13 - 37 mval-%) und Natrium+Kalium (7 - 22 mval-%). Vorherrschende Anionen sind die Karbonatspezies, vor allem natürlich Hydrogenkarbonat, wenn auch nicht so hervortretend wie das Ca bei den Kationen (Streubreite von HCO_3^- : 35 - 52 mval-%), gefolgt von Sulfat (20 - 40 mval-%) und Chlorid (9 - 14 mval-%). Als auffallend hoch ist hier der Sulfatanteil zu bezeichnen, da dies nicht nur für Keuper-/Muschelkalk-Gebiete und vererzte Bereiche der Karbon/Zechstein-Grenze gilt, sondern auch schon für das Altpaläozoikum (Pyrit in den Schieferen ? oder Niederschlag ?!).

Abb. 16

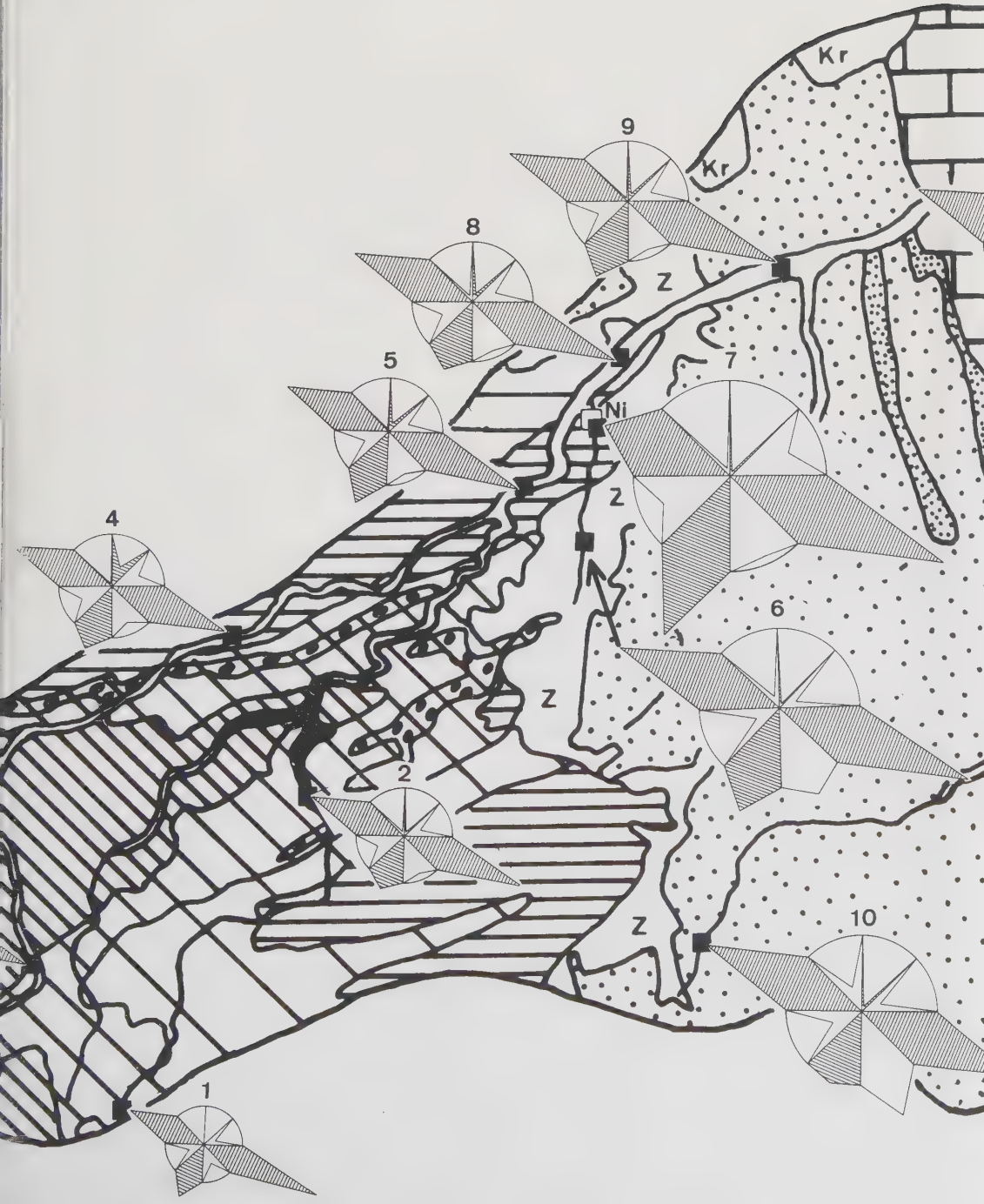
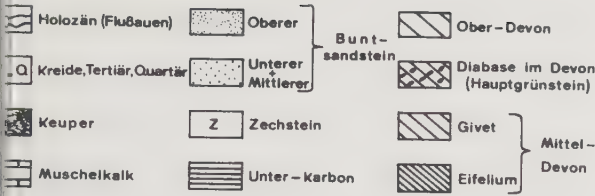
Darstellung der Zusammensetzung der Wässer für die Stationen im Diemelgebiet vor dem geologischen Hintergrund. Die Fläche des Einheitskreises (rechts unten) entspricht einer Mineralisation von 1 mval/l ; die Wiedergabe für die einzelnen Punkte ist flächentreu. Die HCO_3^- - oder die Ca^{++} -Spitze eines jeden Diagramms ist auf den Stationspunkt gerichtet (Ausnahme bei Punkt 6 : zusätzlicher Pfeil zur Glinde), der noch zusätzlich über dem Diagramm indiziert ist.

Ni = Niedermersberg

Wa = Warburg

Ka = Karlshafen

Abb. 16





4.3 Nitrit-, Nitrat-, Phosphat- und Silikationen

Eine Übersicht über die durchschnittlichen Gehalte der Wässer an Nitrit-/Nitrat-, Phosphat- und Silikationen gibt Abb. 17 .

NO_2^- : Nach Höll (1970) gelten Nitrit-Werte bis 0.3 mg/l für Oberflächenwässer noch als "Normalgehalte" ; höhere Konzentrationen, besonders wenn sie sprunghaft steigen, können als Hinweise auf erhöhte Zufuhr organischer Substanzen und ihrer Abbauprodukte aus landwirtschaftlichen und kommunalen Abwässern gelten.

Während in den Quellgebieten der Diemel und einiger Zuflüsse die Nitrit-Gehalte in der Nähe der Nachweisgrenze (= .001 mg/l) liegen und auch an den meisten anderen Stationen zwischen 0.1 und 0.3 mg/l schwanken, wurden bei der 4. Probennahme in Liebenau-Eberschütz (Punkt 14) und Trendelburg (unterhalb Punkt 14) Werte von 2.87 bzw. 2.45 mg/l NO_2^- gemessen (landwirtschaftlicher Einfluß). Zu anderen Zeitpunkten lagen jedoch auch hier die Nitritgehalte in der Spanne von 0.1 - 0.3 mg/l .

NO_3^- und P_2O_5 : Erhöhte Nitrat- und Phosphatwerte treten ebenfalls in landwirtschaftlich genutzten Gebieten auf. So wurden die höchsten NO_3^- -Gehalte bis 50 mg/l (Ø 30 mg/l) im gesamten Glindetal, an der Twiste bis 40 mg/l (Ø 25 mg/l) und in der Gegend von Warburg und Liebenau bis 30 mg/l

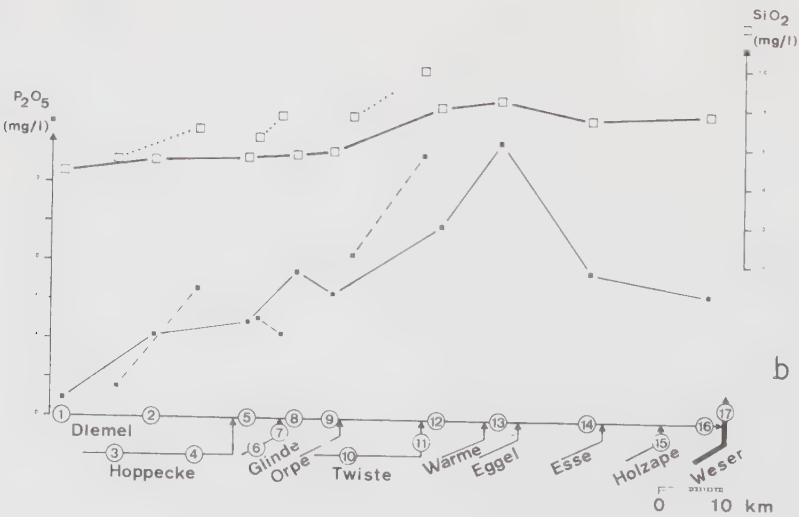
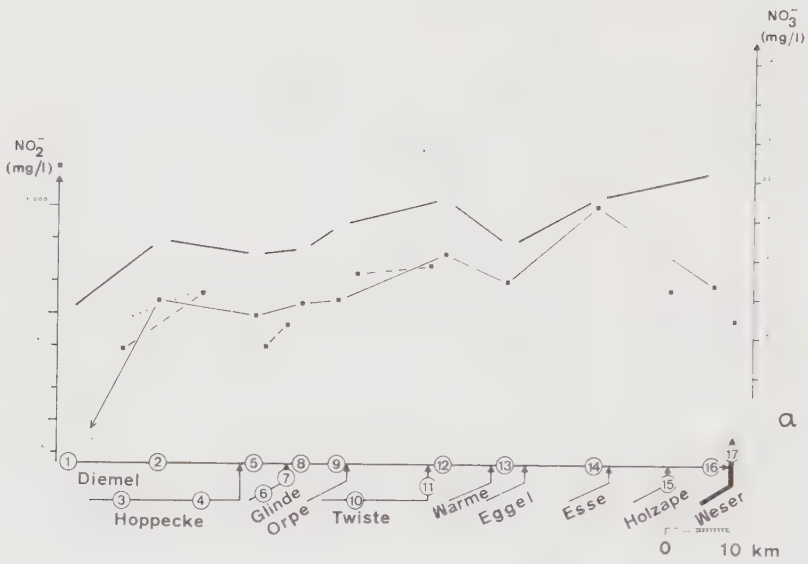


Abb. 17 Durchschnittliche Nitrit- und Nitrat- (a) sowie Phosphat- und Silikatgehalte (b); Werte für Hauptpunkte der Diemel durch ausgezogene Linie verbunden, Zuflüsse gestrichelt (punktiert)

($\varnothing$ 20 mg/l) gemessen. Parallel dazu steigen durch Zufuhr aus den gleichen Liefergebieten die Phosphor-Konzentrationen zum Unterlauf der Diemel stetig auf Werte zwischen 0.6 - 1.0 mg/l an.

SiO₂ : Die Silikationen zeigen von allen Wasserinhaltsstoffen die geringsten Schwankungsbreiten, sowohl im gesamten Einzugsgebiet als auch an jeder Station zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Quellgebiete von Diemel und Hoppecke sind durch SiO₂-Werte um 5 mg/l gekennzeichnet. Höhere Werte weisen Zuflüsse wie Twiste und Glinde (bis 9.0 mg/l) auf, während mit 14.0 mg/l die Holzape (Einzugsgebiet Buntsandstein) die höchsten Gehalte aufweist.

4.4 Silikat- und Karbonat-Gleichgewichtsbeziehungen der Wässer

4.41 Silikat-Gleichgewichte

Wie in Abb. 18 a und b dargestellt, befinden sich auf Grund ihres Chemismus alle Wässer im Stabilitätsfeld des Kaolinites. Durch die Zunahme der Kieselsäure auf der Fließstrecke der Diemel (hauptsächlich aus Buntsandsteingebieten) wird unterhalb Punkt 9 die Sättigungsgrenze des Quarzes erreicht, doch liegen auch die höchsten Werte an SiO₂ noch weit unter der Sättigung für amorphe Kieselsäure. Die

starke Zunahme der Kalium-Konzentrationen von Punkt 1 nach Punkt 5 geht auf die anthropogenen Einflüsse der Hoppecke zurück (vergl. 4.1) ; demgegenüber zeigt das Natrium ein geringeres, aber kontinuierliches Ansteigen der Konzentrationen.

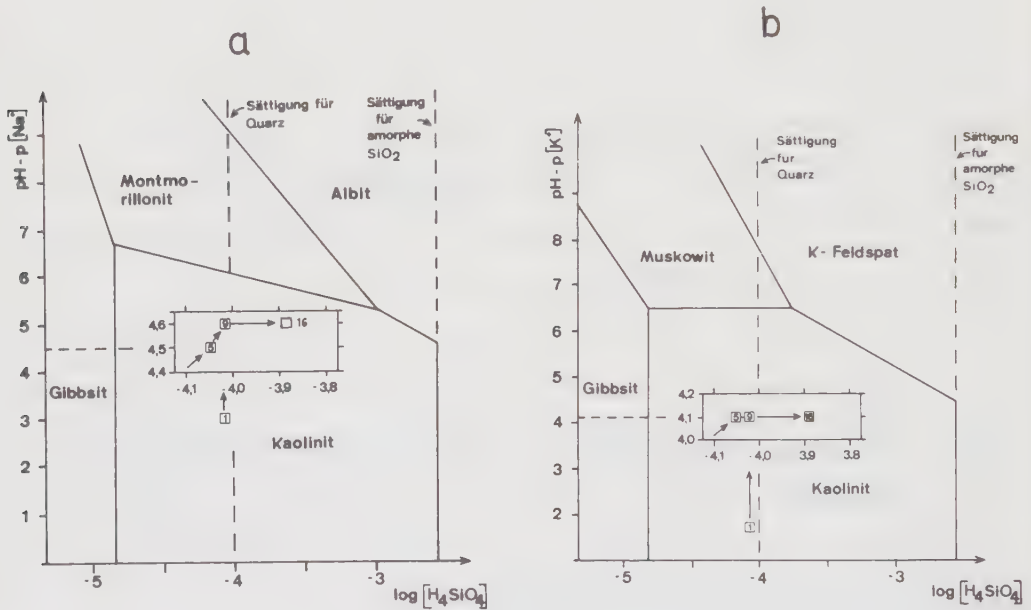


Abb. 18 Stabilitätsbereiche der Silikatminerale im $\text{pH-p}[\text{Na}^+] - \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$ (a) bzw. $\text{pH-p}[\text{K}^+] - \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$ -Diagramm (b) und die Gleichgewichtslage der Punkte 1, 5, 9 und 16

Aus diesen Gegebenheiten ist abzuleiten, daß die Wässer in bezug auf Minerale wie Hellglimmer, Feldspat und Chlo-

rit aggressiv sein müssen, während Kaolinit eine stabile Phase darstellt. Da in den Böden und auch Sedimenten des Paläozoikums Kaolinit im Gegensatz zu Glimmern und Feldspäten nur gering verbreitet ist, folgt daraus, daß die Erosionsvorgänge schneller vonstatten gehen als Mineralumbildungen und anschließende Anreicherungen in Bodenprofilen. Auf tiefgründigeren Böden des Buntsandsteins können sich letztere Vorgänge eher vollziehen, doch dürfte auch hier der Hauptanteil des Kaolinites aus nicht-rezenten Perioden stammen.

4.42 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht der Wässer und dessen Abhängigkeit von der Wasserführung

Die Gesamtalkalität der Diemel steigt von der Quelle zur Mündung von etwa 1 mval/l auf ca. 3.2 mval/l an, wobei die Karbonatalkalität praktisch mit der Gesamtalkalität gleichzusetzen ist. Der Anteil der Silikataalkalität steigt im Schnitt nur von 0.02 auf 0.08 % an ; noch geringer ist der Anteil der Phosphatalkalität.

Anhand der thermodynamischen Konstanten des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts läßt sich aus den Analysendaten ein Gleichgewichts-pH berechnen, das im Vergleich zum gemessenen pH eine Abschätzung über die Kalkaggressivität bzw. den CaCO_3 -Sättigungsgrad der Wässer zuläßt (HEM, 1970)

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{gemessen}} - \text{pH}_{\text{Gleichgewicht}}$$

$\Delta \text{pH} = 0$ heißt, daß sich das Wasser im Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre befindet und eine diesem Gleichgewicht entsprechende Menge CaCO_3 in Lösung hält.

Das Gleichgewichts-pH wurde nach folgender Formel berechnet, die sich durch Umstellung aus den Konstanten

$$K_{\text{Cc}} = a_{\text{Ca}^{++}} \cdot a_{\text{CO}_3^{--}} \quad \text{und} \quad (1)$$

$$K_2(\text{CO}_2) = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{--}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (2)$$

ergibt :

$$\text{pH}_{\text{Gleichgewicht}} = -\log a_{\text{H}^+} =$$

$$= -\log a_{\text{Ca}^{++}} - \log a_{\text{HCO}_3^-} - \left(-\log \frac{K_2}{K_{\text{Cc}}} \right) \quad (3)$$

Da K_2 und K_{Cc} nur von der Temperatur ($p = 1 \text{ Atm.}$ vorausgesetzt) abhängen, können sie zur Vereinfachung der Berechnungen einer Tabelle (HÖLL, 1970, S. 113) entnommen werden. Berücksichtigt man ferner die Änderung der Aktivitätskoeffizienten mit der Ionenstärke und der Temperatur (ebenfalls tabelliert als Faktor $\log f_L$ nach LANGEIER, in HÖLL), dann kann man statt der Aktivitäten in (3)

die molaren Konzentrationen der Calcium- und Hydrogenkarbonat-Ionen für die Berechnung einsetzen.

Die für die wichtigsten Punkte des Diemelgebietes gemittelten ΔpH -Werte und gleichzeitig ihre Abhängigkeit von der Wasserführung stellt Abb. 19 dar. Der schnelle Anstieg

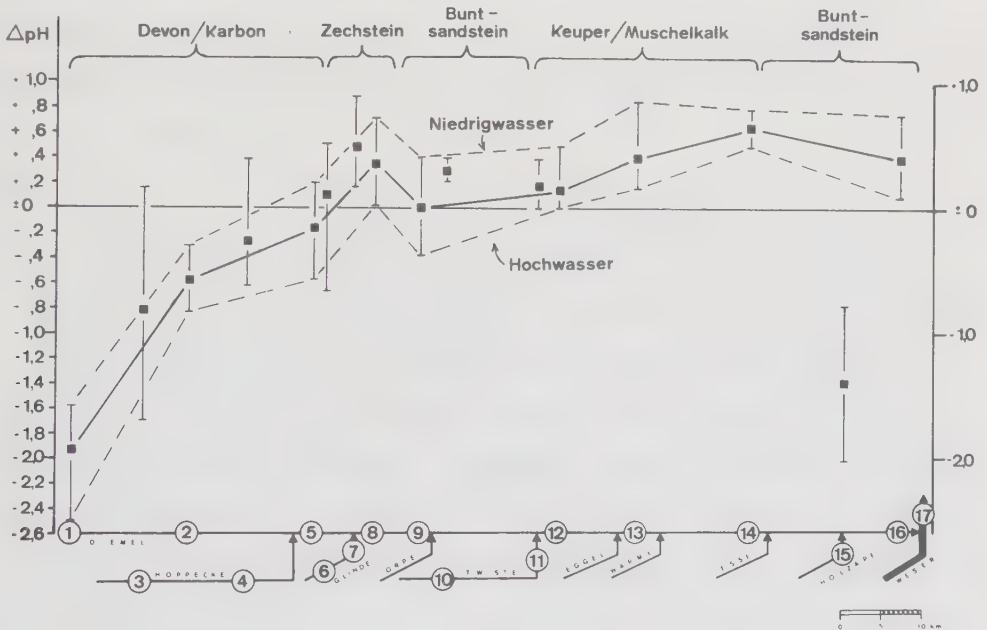


Abb. 19 Änderung des ΔpH der Wässer von der Quelle bis zur Mündung und seine Schwankungsbreite für jeden Punkt in Abhängigkeit von der Wasserführung (Erl. im Text)

der Kurve von relativ hohen, negativen ΔpH -Werten im Quellgebiet auf ein Niveau von etwa ± 0 am Ausgang des Paläozoikums zeigt, daß die Übersättigung an freier Kohlensäure in den Quellwässern durch Austausch mit der Atmosphäre,

begünstigt durch das starke Gefälle im Oberlauf (vergl. 1.4), zurückgeht. Die aus Kalkgebieten einmündenden Zuflüsse wie die Glinde aus Zechstein (Punkt 8) und die Eggel aus Muschelkalk/Löß (Punkt oberhalb 13) mit leicht positiven ΔpH -Werten verschieben die Kurve für die Diemel jeweils vom Gleichgewicht zur positiven Seite, also zur Calcium-Karbonat-Übersättigung. Dieser Trend kehrt sich in Buntsandsteingebieten mit seinen Zuflüssen im Mittel- (Punkt 9) und Unterlauf (Punkt 16) der Diemel wieder um. Wie in Abb. 19 angezeigt ist, erhöht sich ΔpH bei Niedrigwasser. Daß an den Stellen, wo Übersättigung an Calcium-Karbonat berechnet wurde*, das Gleichgewicht durch Fällung von Karbonat angestrebt wird, erscheint fraglich, nachdem Jacobson & Usdowski (1975) an einer Quelle im Muschelkalk nachweisbare Karbonatfällungen erst bei einer 5 - 10-fachen Übersättigung feststellten.

Ein röntgenographischer Nachweis von geringen Mengen neu gefällten Calcits in einem Sediment, das schon primär Karbonat enthält, dürfte schwierig sein und gelang hier nicht. Der Versuch, dies über den Verteilungskoeffizienten des Strontiums in Calcit zu ermitteln, muß an den Mischungseffekten mit tonigem Material, welches stark schwankende

*
Der Sättigungsindex ($I_s = \frac{\text{IAP}}{K_{\text{Cc}}}$) für Glinde und Eggel beträgt 2 - 3 .

und meist höhere Sr-Gehalte aufweist, scheitern.

Des weiteren kommt in den hier festgestellten Abweichungen vom Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht zum Ausdruck, daß im Gegensatz zur Gleichgewichtseinstellung durch Abgabe von überschüssigem CO_2 an die Atmosphäre (begünstigt durch starkes Gefälle !) die Einstellung des Gleichgewichts bei CaCO_3 -Übersättigung (positives ΔpH) sehr viel länger dauert, ein Vorgang der leicht im Labor-Experiment nachvollzogen werden kann (Gleichgewichts-Einstellung : etwa nach 3 Tagen).

Trotzdem ist die Tatsache, daß die Wässer im Mittel- und Unterlauf der Diemel in der Nähe der CaCO_3 -Sättigung liegen oder sie z.T. überschreiten, vor allem im Hinblick auf Wechselwirkungen der relativ hohen Konzentrationen an HCO_3^- - und OH^- -Ionen mit den Schwermetallionen von Bedeutung; dies soll im Abschnitt 4.5 näher untersucht werden.

4.5 Schwermetallgehalte der Wässer

Während die Schwankungsbreite der Mineralisation bezüglich der Haptionen etwa den Faktor 10 ausmacht (3 - 30 mg/l , s.o.) ist sie bei der Summe der Schwermetalle Kupfer, Zink und Blei durch den Faktor 20 vom kleinsten zum größten Durchschnittswert aller im Diemelgebiet gemessenen Punkte charakterisiert. Die häufigsten Gehalte

liegen zwischen 1 und 2 $\mu\text{val/l}$, entsprechend ca. 34 ppb Zink, 10 ppb Kupfer und 24 ppb Blei ; höhere Konzentrationen mit ca. 2 - 6 $\mu\text{val/l}$ sind auf paläozoischem Gebiet für Diemel und Hoppecke zu verzeichnen ; die höchsten mit durchschnittlich 19 $\mu\text{val/l}$ im erzführenden und Halden-Bereich der Glinde in Niedermarsberg. Bei einem prozentualen Vergleich der einzelnen Schwermetallkomponenten zeigt sich eine starke Zink-Vormacht in allen Proben ; das Mittel liegt für Zink bei etwa 63 val-% (55 - 88 val-%). Kupfer macht ca. 30 val-% der drei Metalle aus bei relativ großer Streuung der Mittelwerte von 9 bis 43 val-%, während Blei nur noch zu durchschnittlich 7.5 val-% (2 - 21 val-%) beteiligt ist. Das absolute Maximum bei der Summe der Schwermetalle im Bergbau-Bereich von Niedermarsberg fällt mit dem höchsten Kupferanteil (43 val-%) zusammen, was durch das Auftreten der Cu-Vererzungen und die Halden an dieser Stelle, also geologisch und zugleich anthropogen bedingt ist. Insgesamt bleibt im Hinblick auf die prozentualen Anteile der Schwermetalle im Wasser festzuhalten, daß auf der Fließstrecke der Diemel eine kontinuierliche Zunahme des Bleianteils erfolgt, während Kupfer - besonders auch nach der starken Zufuhr im Bergbau-Bereich - abnimmt und Zink innerhalb der angegebenen Schwankungsbreiten etwa konstant bleibt.

Für die Metalle Mangan und Chrom standen 97 und 55 Meßwerte in Wasserproben zur Verfügung. Beim Mangan lagen drei, beim Chrom zwei Werte unter der Nachweisgrenze (Mn : 1 ppb,

Cr : 5 ppb). Die mittleren Gehalte an den einzelnen Punkten schwanken beim Chrom nur zwischen 8 und 33 ppb, beim Mangan zwischen 6 und 541 ppb; auch hier wurden die höchsten Gehalte beider Schwermetalle wieder im Bereich der Niedermarsberger Vererzung gemessen. Die generelle Zunahme der Konzentrationen ist beim Mn stärker ausgeprägt.

4.51 Konzentrationsschwankungen der Schwermetalle

4.511 Lokale Einflüsse auf die Schwermetallgehalte

Um zu statistisch gesicherteren Aussagen über die Herkunft und das Verhalten der untersuchten Schwermetalle zu gelangen, wurde als Ausgangspunkt eine Häufigkeitsverteilung

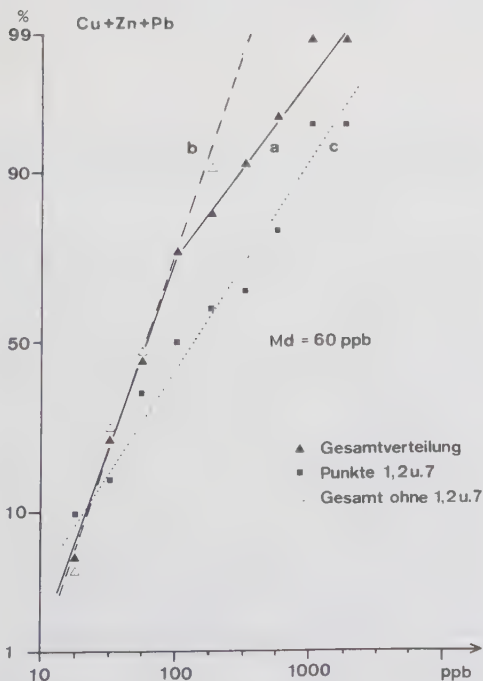


Abb. 20 Häufigkeitsverteilung aller Meßwerte der Summe aus Cu, Zn und Pb ; nach Eliminierung der Meßwerte der Punkte 1, 2 und 7 (Verteilung c) bleibt eine lognormale Restverteilung (b).

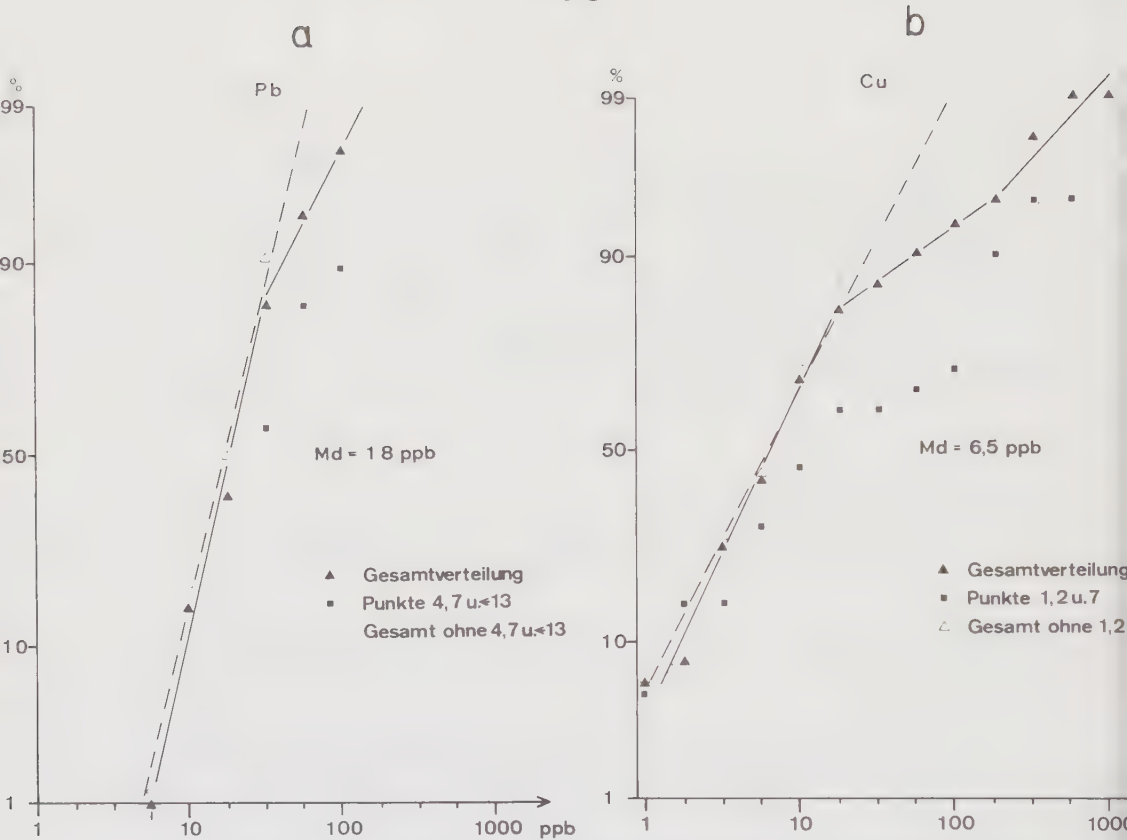
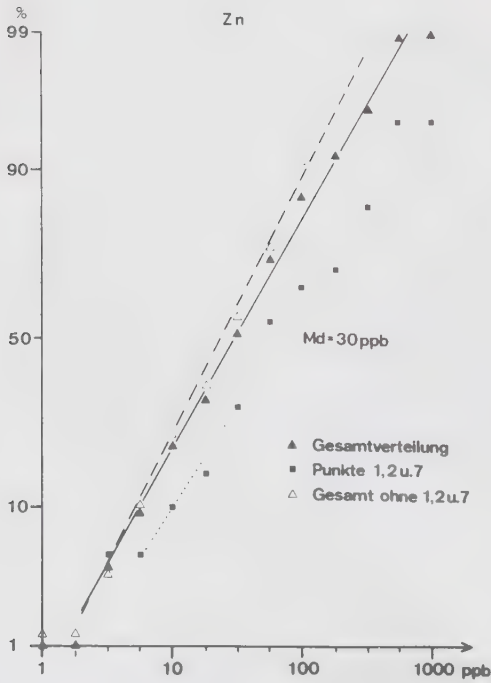


Abb. 21 Häufigkeitsverteilungen der einzelnen Schwermetalle : Blei (a), Kupfer (b) und Zink (c)

c



lung der Summe von Kupfer, Zink und Blei erstellt, die alle Meßwerte (92) der Hauptpunkte im Diemelgebiet erfaßt. Eine Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz (Abb. 20) macht deutlich, daß zwei lognormale Verteilungen vorliegen. Nimmt man die Werte der Glinde (Bergbau-Bereich) und diejenigen des Diemel-Oberlaufs heraus, so bleibt eine lognormale Verteilung

Ob und inwieweit sich die einzelnen Metalle in ihrer Verteilung von dieser Gesamtverteilung unterscheiden, zeigen die Summenkurven der jeweiligen Schwermetalle (Abb. 21 a, b und c). Genau wie die Gesamtverteilung zeigen sowohl die Summenkurven von Blei als auch von Kupfer mehr als eine log-normale Verteilung an, die durch Eliminierung von Werten bestimmter Punkte in log-normale Verteilungen verschiedener Grundgesamtheiten getrennt werden können. Für das Blei sind dies die Punkte 4 (Hoppecke), 7 (Bergbau-Bereich, Glinde) und oberhalb 13 (Egge, linker Diemel-Zubringer aus mo-, ku- und Börde-Gebiet bei Liebenau). Beim Kupfer sind es - wie bei der Summenverteilung - wieder Bergbau-Bereich und Diemel-Ursprung (Punkte 1 und 2). Das Zink macht eine Ausnahme insofern als alle Werte einer einzigen log-normalen Verteilung zuzurechnen sind, also keine lokalen Einflüsse zu erkennen geben wie die Cu- und Pb-Verteilungen.

4.512 Zeitlicher Gang der Schwermetallgehalte

Da für die jeweiligen Probennahmen unterschiedliche und kleine Anzahlen von Einzelproben (10 bis 15) vorlagen, die zudem noch ungleichmäßig über das gesamte Einzugsgebiet streuen, wurden für diesen Untersuchungsteil die Verteilungen - ohne gesonderte Prüfung auf Normalverteilung^{*} - an-

* alle Werte bilden wieder die oben beschriebene Summen-Gesamtverteilung

hand des KOLMOGOROV - SMIRNOV - Tests nach der Differenz der Summenkurven (Sicherheitswahrscheinlichkeit : 95 %) verglichen. Nach Zusammenfassung solcher Verteilungen (Probennahmen), die sich nicht signifikant voneinander unterscheiden, bleiben drei Verteilungen (a, b und c in Abb. 22) übrig. Zur ersten Verteilung mit dem niedrigsten Median von ca. 25 ppb (Summe der Schwermetalle, Verteilung a in Abb. 22) gehören die 3., 4. und 5. Probenreihe; diese repräsentieren Entnahmezeitpunkte im Frühjahr und im Spätsommer bei niedrigstem Abfluß (vergl. a. Abb. 2). Die zweite Gruppe bil-

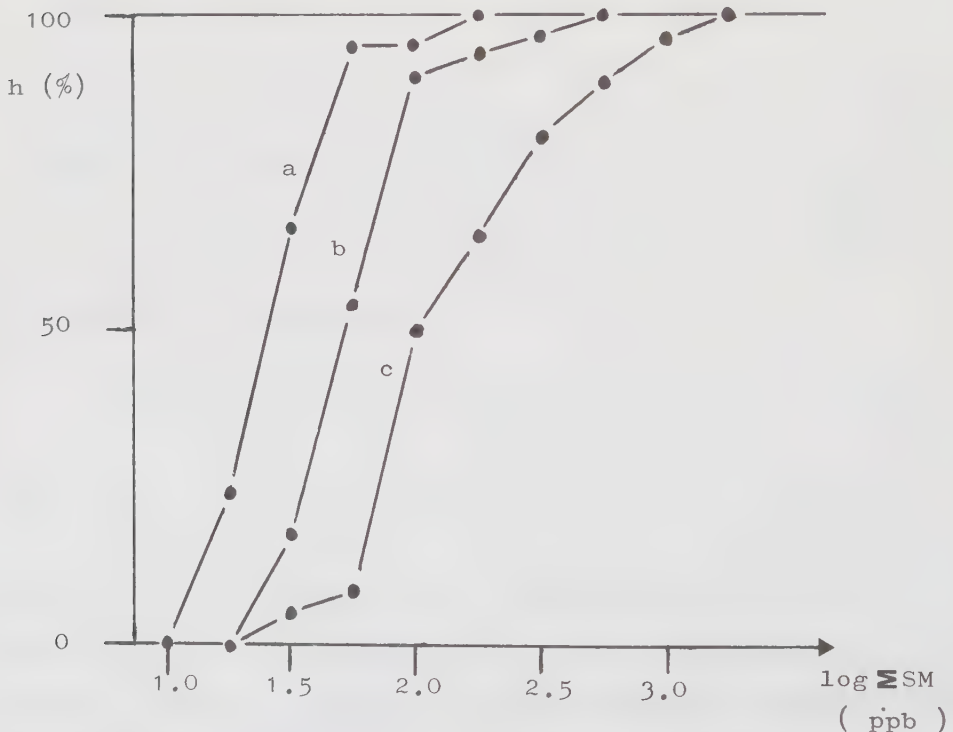


Abb. 22 Zusammengefaßte Verteilungen der Schwermetall-Summen ($\log \Sigma SM$) der 3., 4. u. 5. (a), 1., 2., 6. u. 7. (b) und 8., 9., 10. u. 11. Probennahmen (c); (s.Text)

den Probennahmen mit einem Verteilungsmedian von ca. 50 ppb (b in Abb. 22); diese Probennahmen erfolgten einmal bei den höchsten Winter-/Frühjahrsabflüssen (1. u. 6. Probennahme), andererseits aber auch bei den jeweils unmittelbar darauf folgenden Tiefständen. Die Probennahmen 8, 9, 10 und 11 wurden zu einer dritten Gruppe (c in Abb. 22) zusammengefaßt ; ihre Verteilungen unterscheiden sich untereinander nicht signifikant, zu den Verteilungen, die zusammengefaßt die erste Gruppe (a) bilden, bestehen signifikante Unterschiede, während zur mittleren Gruppe (Verteilung b) wechselnd Gleichheit und Unterschied besteht. Diese Verteilungsgruppe mit dem höchsten Median von etwa 100 ppb beinhaltet Probennahmen zu Zeitpunkten mit mittleren Abflußwerten nach dem extremen Winterhochwasser des Hydrologischen Jahres 1975, also weder Spitzenwerte der Abflußkurve noch Niedrigwasserstände in der Nähe des Grundwasserabflusses.

In allen drei Verteilungsgruppen pausen sich die von der Gesamtverteilung bekannten Abweichungen von Normalverteilungen auf Grund lokaler Einflüsse wieder durch.

4.513 Schwermetallgehalte und Abfluß für verschiedene Punkte im Einzugsgebiet

In Abschnitt 4.2 wurde der empirische Befund, daß Gesamtmineralisation und Abfluß sich bei der Mehrzahl aller

Flüsse umgekehrt proportional verhalten (statistisch : negative Korrelation) auch für die Meßdaten der Pegel Westheim und Karlshafen-Helmarshausen bestätigt gefunden. Im Gegensatz dazu deuten die obigen Schwermetall-Verteilungen in Abhängigkeit von den Probennahmen-Zeitpunkten (Abfluß) eher ein umgekehrtes Verhalten an. Bei zunehmendem Abfluß werden zwar höhere Schwermetallgehalte gemessen, doch scheint diese Zunahme nicht linear verknüpft zu sein, da Spitzenabflüsse nicht auch mit den höchsten Schwermetall-Konzentrationen zusammenfallen. Da nur für die Pegel Westheim und Karlshafen Abflußdaten zur Verfügung standen, wurde für weitere Punkte die Gesamtmineralisation als umgekehrt proportional mit dem Abfluß verknüpfte (s.o.) Hilfsgröße verwendet, um so indirekt die Schwermetallgehalte dem Abfluß gegenüberzustellen. Einerseits wird so der jeweilige Faktor Lokalität ausgeklammert und andererseits gestattet eine solche Betrachtung einen Überblick über die Verknüpfung von Schwermetallgehalten und Hauptmineralisation sowie deren Amplituden (Abb. 23). Von allen dargestellten Punkten zeigen die Werte an der Diemel-Quelle am ehesten eine Zunahme der Schwermetallführung mit zunehmendem Abfluß (= rückläufiger Hauptmineralisation); bei allen nachfolgenden Punkten ist die kontinuierliche Abnahme der Schwermetall-Streuungen (nicht gleichbedeutend mit Abnahme der Konzentrationen) deutlich.

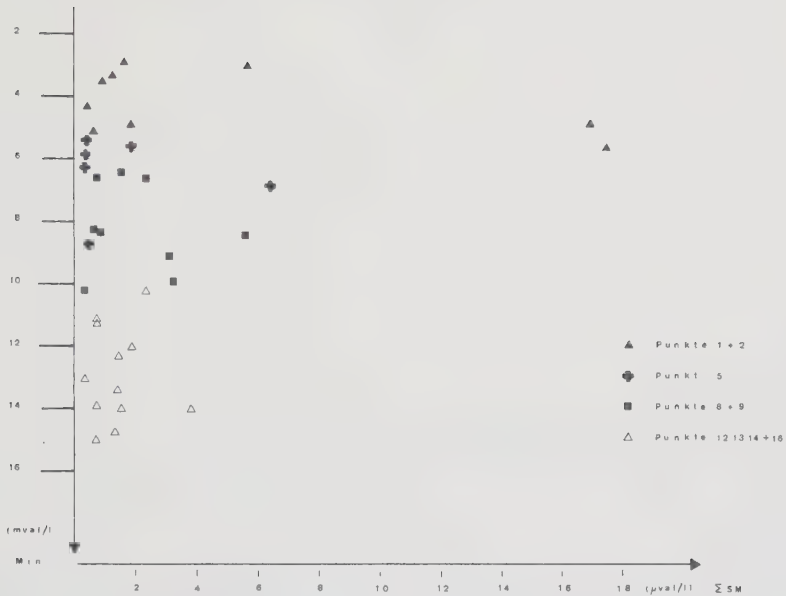


Abb. 23 Streuungen der Schwermetallgehalte in Abhängigkeit von der Hauptmineralisation (umgekehrt proportional zum Abfluß) für verschiedene Punkte der Diemel ; Min = Hauptmineralisation (in mval/l), Σ SM = Summe der Gehalte an Cu, Zn und Pb (in μ val/l)

4.52 Gleichgewichtsbetrachtungen

4.521 Gleichgewichtskonstanten der Kupfer-, Zink- und Blei-Verbindungen

In Sicker- und Grundwässern haben die Sulfate der drei Schwermetalle Kupfer, Zink und Blei als die Verwitterungsprodukte von Sulfiden die größte Bedeutung. Die löslichste Sulfatverbindung von den dreien ist das Zinksulfat, gefolgt von Kupfersulfat. Dagegen sind die Hydroxide, Hydroxidkarbonate und Karbonate dieser Schwermetalle sehr viel weniger löslich, wie dies die Daten in der folgenden Tabelle verdeutlichen.

	Sulfat	Hydroxid	Hydroxidkarbonat	Karbonat
Cu	$8.3 \cdot 10^{-1}$	$10^{-18.8}$	(Malachit) $10^{-33.8}$	$10^{-9.8}$
Zn	1.9	$10^{-16.6}$	?	$10^{-10.2}$
Pb	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$10^{-14.4}$	(Hydr.-Cerussit) $10^{-44.7}$	$10^{-12.8}$

Tab. 7 Löslichkeitsprodukte verschiedener Schwermetall-Verbindungen (Angaben der Sulfate beziehen sich auf Metallionen ; Zahlen nach D'Ans & Lax, 1967, Sillén u. Martell, 1964, Krauskopf, 1967, Popova, 1961)

Da alle solchen Daten sich jedoch auf reines Wasser beziehen bzw. in reinen Einzelsystemen gewonnen wurden, können

sie nur Anhaltspunkte für die realen Löslichkeiten der Metallverbindungen in den natürlichen Milieus darstellen. Die Diskrepanz zwischen theoretischen Löslichkeitsprodukten und den in der Natur gemessenen Werten lag in vielen Beispielen der Literatur sicher nicht zuletzt daran, daß eine Reihe von Lösungskomponenten gar nicht erfaßt wurden (, was in zunehmendem Maße in der neueren Literatur geschieht).

Die gegenüber den Sulfaten kleinen Löslichkeitsprodukte der (Hydroxid-) Karbonate und Hydroxide lassen vermuten, daß letztere Verbindungen die "begrenzenden Faktoren" bezüglich der Konzentrationen in den Wässern darstellen. Nach den Stabilitäts-Diagrammen, wie sie von Garrels und Christ (1964, S. 239 - 240) angegeben werden , sollte bei pH 8 die Cu-Konzentration bei höchstens $6 \mu\text{g/l}$ (6 ppb) liegen; für Pb wären danach Werte bis $2 \mu\text{g/l}$, für Zn etwas höhere Werte als beide zu erwarten.

Die in dieser Arbeit gemessenen Durchschnittswerte (Mediane der Einzelverteilungen, Abb. 21) für Kupfer von 6.5 ppb und Zink von 30 ppb würden also am ehesten mit den oben genannten Zahlen übereinstimmen; der Blei-Median von 18 ppb liegt demgegenüber höher.

4.522 Anwendungen auf das Diemelgebiet

Aus langjährigen Erfahrungen der hydrochemischen Prospektion weiß man, daß Spitzenkonzentrationen in vererzten Be-

reichen auf dem Fließweg der Gewässer meist sehr schnell abgebaut werden (Gesamtdarstellung z.B. bei SMIRNOV, 1954 ; neuere Arbeiten z.B. NOWAK & PREUL, 1971, KULMS & FRIEDRICH, 1970). Dies ist zum Teil ein Verdünnungseffekt durch Zuflüsse, zum anderen aber auch sicher auf Gleichgewichtsreaktionen zurückzuführen, wie dies für Kupfer z.B. von Collins (1973) gezeigt werden konnte. Für die Diemel sollen im folgenden die Gleichgewichte zwischen Lösungen und Schwermetallverbindungen diskutiert werden.

Da sowohl der Wasserchemismus als auch die gesamte hydrologische Situation (Einzugsgebiet, Abflussmengen, Schwebführung u.ä.) eine wichtige Rolle spielen für die letztlich in Lösung verbleibenden Schwermetalle, sollten im konkreten Fall möglichst viele dieser Parameter beachtet werden, um zu einer befriedigenden Aussage über die Gleichgewichte zu gelangen. Auf Grund der Zunahme der Mineralisation der Diemel von der Quelle bis zur Mündung ergibt sich aus den damit zunehmenden Ionenstärken der Wässer eine Abnahme der Aktivitätskoeffizienten, für die zweiwertigen Schwermetall-Ionen stärker als für einwertige Ionen. Da die Ionenstärken insgesamt relativ klein sind, kann die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Debye-Hückel (für $I = .05$ anwendbar) erfolgen :

$$- \log \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \overset{\circ}{a}_i \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (5)$$

mit γ_i = Aktivitätskoeffizient, $\overset{\circ}{a}_i$ = Ionenradius in wässriger Lösung, z_i = Wertigkeit, I = Ionenstärke, A, B = Konstanten des Lösungsmittels, hier Wasser, abhängig von T

Die so berechneten Koeffizienten nehmen von 1.000 auf minimal .675 ab, so daß sich die effektiven Konzentrationen (= Aktivitäten) der Schwermetalle um die jeweiligen Faktoren reduzieren (vergl. Tab. 8).

Punkt	Pb	Cu, Zn	- log a (mol/l)			pH
			Cu	Zn	Pb	
1	.996	.999	6.20	6.04	7.20	7.1
2	.896	.910	5.92	5.76	7.13-	7.9
5	.886	.900	7.15	6.25	7.05	8.0
7	.675	.696	5.41	5.52	6.99	8.0
8	.842	.857	6.57	6.31	7.22	8.3
9	.824	.839	6.92	6.41	7.20	8.1
12	.780	.799	7.06	6.48	7.14	7.9
13	.740	.760	6.88	6.40	6.98	8.0
14	.682	.703	6.75	6.23	6.89	8.1
16	.747	.767	7.07	6.57	7.08	8.0

Tab. 8 Berechnete Aktivitätskoeffizienten und Schwermetall-Aktivitäten nebst pH-Werten (alles Mittelwerte) an verschiedenen Punkten im Diemelgebiet.

4.523 Hydroxid- und Hydroxidkarbonat-Gleichgewichte

Für eine Darstellung im $\text{pH} - \text{pK}_{\text{Cu,Zn,Pb}}$ - Diagramm (Abb. 24) wurden die aus den mittleren Schwermetallkonzentrationen berechneten Aktivitäten an den Hauptpunkten (Punkte 1, 2 u. 8 durch Pfeile hervorgehoben) entlang der

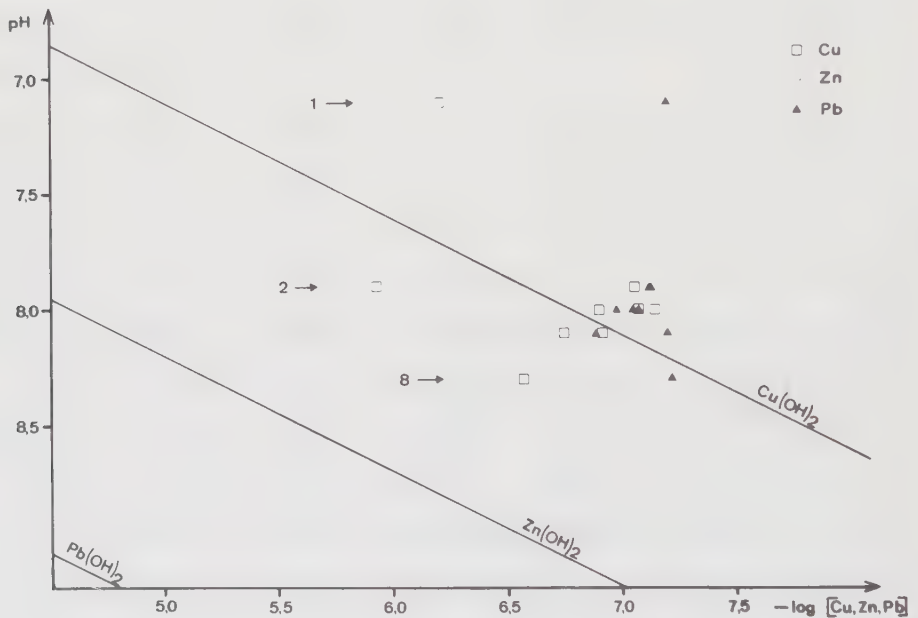


Abb. 24 Lage der für einige Punkte des Diemelgebietes gemittelten Aktivitäten der Schwermetalle bezüglich der Gleichgewichtslinien ihrer Hydroxide (Werte für Punkte 1, 2 und 8 durch Pfeile angezeigt)

Diemel eingesetzt. Die Gleichgewichtskonstanten der Cu-, Zn- und Pb-Hydroxide werden von den verschiedenen Autoren

etwas unterschiedlich angegeben ; es wurden hier die Li-nien eingetragen, wie sie sich aus den bei Garrels u. Christ angegebenen ΔF_f^O -Werten berechneten Gleichgewichtskonstanten ergeben. Für sämtliche Bleiwerte ist ersichtlich, daß sie sich bezüglich $Pb(OH)_2$ weit im untersättigten Bereich bewegen, die Bleiaktivitäten können somit ohne weiteres auf der Fließstrecke zunehmen, ohne das Hydroxid-Gleichgewicht zu erreichen. Auch die Zinkaktivitäten liegen alle im untersättigten Bereich, doch nicht sehr weit vom Hydroxid-Gleichgewicht entfernt ; es zeigt sich eine leichte Abnahme von der Quelle in Richtung Mündung. Lediglich beim Kupfer kommen Überschreitungen des Hydroxid-Gleichgewichts vor ; dies gilt mit Vorbehalt für Punkt 2 (Diemelsee)^{*1}, auf jeden Fall für Punkt 8 (Diemel nach Glinde in Niedermarsberg). Das trifft auch zu, wenn man die unterschiedliche Lage der $Cu(OH)_2$ -Gleichgewichtslinie nach verschiedenen Autoren berücksichtigt. Die Abnahme der Aktivitäten auf dem Flußverlauf ist für Kupfer stärker ausgeprägt als für Zink.

Nach Popova (1961, zit. in FÖRSTNER u. PATCHINEELAM, 1976) gelten für die einfachen Karbonate der Schwermetalle Cu, Zn und Pb folgende negative Logarithmen der Löslichkeitsprodukte : 9.85, 10.2 und 12.8 resp.^{*2} (Tab. 7).

^{*1} Die Werte von Punkt 2 dürften durch die Anzahl von nur drei verwertbaren Proben und außerdem eine hohe pH-Messung im Hochsommer nicht repräsentativ sein.

^{*2} Die Werte stimmen recht gut mit aus ΔF_f^O -Werten (aus GARRELS u. CHRIST, 1965) berechneten Konstanten überein.

Da jedoch unter den vorliegenden Bedingungen die Hydroxid-Karbonate von Cu und Pb sehr viel schwerer löslich sind als die einfachen Karbonate, d.h. bei steigendem pH die entsprechenden Hydroxid-Karbonat-Gleichgewichte sehr viel eher überschritten werden, müssen sowohl die Karbonat- als auch Hydroxid-Aktivitäten bei der Gleichgewichts-Betrachtung berücksichtigt werden.

Die Gleichgewichtsverhältnisse für Cu an den verschiedenen Punkten der Diemel gehen aus Abb. 25 hervor. Da die Sulfationen in allen Wasserproben eine wichtige Rolle spielen (vergl. a. 4.1) muß ihr Einfluß auf die Gleichgewichtslage geprüft werden. Da auf Grund der relativ geringen Schwankungsbreite der Sulfatkonzentrationen jedoch ein Wert von $10^{-3.0}$ für die Aktivitäten eingesetzt werden kann, ohne einen wesentlichen Fehler zu riskieren, zeigt sich, daß das Stabilitätsfeld des Brochantits ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) - auch bei erheblich höheren SO_4^{--} -Aktivitäten - nicht berührt wird. Aus Abb. 25 geht hervor, daß auch die Werte für CO_2 nur um weniger als eine Größenordnung schwanken. Für Punkt 2 gilt auch hier, daß die Daten nicht repräsentativ sein dürften (vergl. Fußnote 1, S.87). Es folgt also, daß Übersättigung in bezug auf Malachit, in dessen Stabilitätsfeld alle Punkte fallen, nur für Punkt 7 (Bergbau-Bereich von Niedermarsberg) festgestellt werden kann. Die Punkte 1 und 8 zeigen Gleichgewicht an, während alle anderen Punkte im untersättigten Bereich liegen. Die Übersättigung an Malachit am Punkt 7 (Glinde, Höhe Halden und Stollen) steht

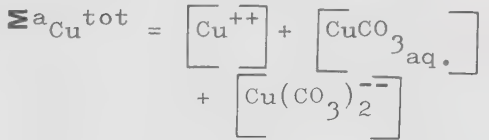
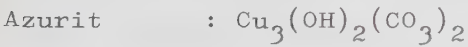
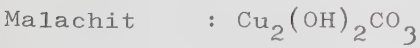
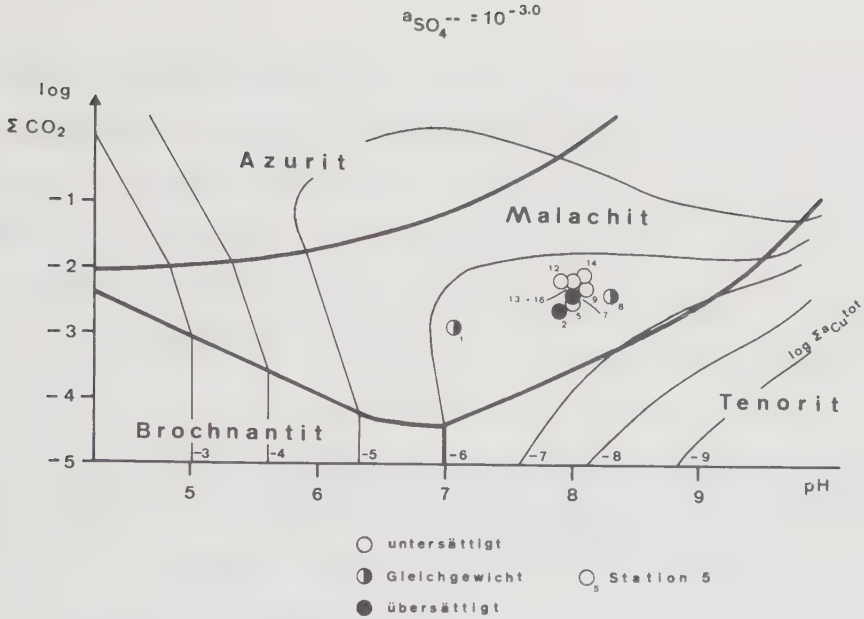


Abb. 25 Stabilitätsdiagramm für verschiedene Kupferminerale mit den Linien für die jeweils maximal stabilen aquatischen Cu-Aktivitäten von 10^{-3} bis 10^{-9} (umgezeichnet nach SILMAN, 1958, zit. in GARRELS u. CHRIST, 1965, S. 374/75, und eigenen Berechnungen)

im Einklang mit den beobachteten Anreicherungen des Kupfers in den Sedimenten an dieser Stelle* (vergl. a. Abschnitt 3). Hierzu passen auch die beobachteten Krusten von Malachit auf Kalkstein-Geröllen und Ausblühungen auf dem Zement von kürzlich bei Bauarbeiten ausgehobenen Mauerresten im unmittelbaren Uferbereich der Glinde unterhalb Obermarsberg.

4.53 Folgerungen aus den Schwermetall-Verteilungen und Gleichgewichtsbetrachtungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Schwermetall-Verteilungen und der Gleichgewichtsbetrachtungen im Diemelgebiet lassen sich wie folgt zusammenfassen und interpretieren :

Die Mehrheit aller im Einzugsgebiet gemessenen Werte für die Summe der Konzentrationen an Cu, Zn und Pb gehört einer Grundgesamtheit an, die log-normal verteilt ist. Werte, die nicht zu dieser Grundgesamtheit gehören, lassen sich bestimmten Punkten im Einzugsgebiet zuordnen. Diese "lokalen Faktoren" müssen nicht für alle drei Metalle übereinstimmen. Unter Einbeziehung der wichtigsten wasserchemischen Komponenten zeigt eine thermodynamische Untersuchung für Cu, daß an eben diesen Lokalitäten Gleichgewicht bis Übersättigung der Wässer in bezug auf die unter diesen Bedingungen sta-

*

Durch Alkalisieren mit NaOH von feinsten, hellgrünen Karbonatpartikeln erfolgt Blaufärbung, ein Hinweis, daß Malachit vorlag, der durch die Behandlung in Azurit überführt wird.

bile Mineralphase existiert, während das Gros (= obige Grundgesamtheit) im untersättigten Bereich liegt.

Von diesen Resultaten läßt sich auf einen funktionalen Zusammenhang zwischen Verteilung der Schwermetall-Konzentrationen und Gleichgewichtsbedingungen schließen : für die Schwermetall-Konzentrationen im Wasser haben die jeweils herrschenden Gleichgewichtsbeziehungen begrenzenden Charakter (vergl. a. HEM, 1970, S. 202). Im idealisierten Fall sollten bei Erfüllung der Gleichgewichtskonstanten unter den jeweiligen wasserchemischen Bedingungen die Schwermetall-Konzentrationen eine log-normale Verteilung zeigen, deren Median die effektive Konzentration darstellt. Bei Aktivitäten, die das Gleichgewicht überschreiten, wird das System die Tendenz haben die Konzentrationen zu reduzieren. Dies kann durch Fällungsreaktionen geschehen (z.B. stark übersättigte Minenwässer), ebenso durch Kopräzipitation (z.B. mit CaCO_3 , POPOVA, 1961, oder mit Fe- und Mn-Hydroxiden und -Oxiden) ; aber auch schon Mischungen mit untersättigten Wässern (Verdünnung) können genügen, um zum Gleichgewicht zurückzukehren oder es zu unterschreiten (vergl. a. nächstes Kapitel). Hierbei spielen der Übersättigungsgrad und der Faktor Zeit eine wichtige Rolle. Sorptionsvorgänge an Stoffen mit großen Oberflächen können auch unterhalb der Gleichgewichtskonzentrationen für eine weitere Reduzierung der gelösten Schwermetallgehalte sorgen.

4.54 Abschätzung des Mischungseffekts

Den Effekt der Konzentrationsverminderung (oder auch -Erhöhung) durch Mischungsvorgänge zu prüfen, setzt voraus, daß man für die Punkte vor und nach dem Zusammenfluß zweier Gewässer die genauen Abflüsse kennt. Dies kann hier am Beispiel des Glinde-Zuflusses in Niedermarsberg unterhalb Punkt 5 durchgeführt werden. Für die Punkte 5 (Diemel vor Glinde-Einmündung), 7 (Glinde) und 8 (Diemel nach Glinde-Einmündung, vergl. Abb. 1) lagen sowohl Tagesabflußdaten als auch Schwermetallmessungen von vier verschiedenen Probenahmen vor.

Aus diesen Werten ergibt die Mischungsrechnung die theoretisch zu erwartenden Konzentrationen ("Punkt 8, theor." in Tab. 9) für Punkt 8 . Der Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Konzentrationen macht deutlich, daß für die I. und II. Probennahme die Werte innerhalb der Meßgenauigkeit (auch schon die Tagesabflüsse implizieren einen gewissen Fehler) praktisch übereinstimmen (der Meßwert für Zn bei Punkt 5/II. Probennahme dürfte zu niedrig liegen). Bei der VIII. und XI. Probennahme liegen die gemessenen Werte, vor allem für Cu und Zn, weit unter den theoretisch zu erwartenden Gehalten. Damit wird klar, daß hier der Mischungseffekt allein nicht für die Verringerung von erhöhten Konzentrationen ausschlaggebend sein kann. Es muß ein weiterer Vorgang hinzukommen, der - wie die vorhergehenden Untersuchungen wahrscheinlich machen - in Gleichgewichtreaktionen zu sehen ist.

Proben- nahme		Punkt 5	Punkt 7	Punkt 8 (a)	Punkt 8 (theor.) (b)	$\frac{b}{a}$
I	Abfl.	5.68	1.02	6.70		
	Cu	3.0	16.5	5.5	5.1	≈ 1
	Zn	3.0	54.0	11.0	10.8	≈ 1
	Pb	20.0	46.0	23.0	24.0	≈ 1
II	Abfl.	2.11	.39	2.49		
	Cu	3.0	7.0	4.0	3.6	≈ 1
	Zn	1.0 (?)	30.0	18.0	5.5	$< (?)$
	Pb	14.0	28.0	13.0	16.0	≈ 1
VIII	Abfl.	1.65	.30	1.95		
	Cu	16.0	1077.0	57.0	179.0	> 1
	Zn	178.0	1500.0	73.0	381.0	$\gg 1$
	Pb	49.0	69.0	20.0	52.0	> 1
XI	Abfl.	6.60	1.20	7.80		
	Cu	5.0	365.0	15.0	60.4	> 1
	Zn	48.0	300.0	56.0	87.0	> 1
	Pb	20.0	18.0	16.0	20.0	≥ 1

Tab. 9 Reale und theoretische Schwermetallwerte zur Untersuchung von Mischungseffekten (s. Text) ; Schwermetalle in ppb, Abfluß in m^3/s

5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

5.1 Vorbemerkungen

Einem "... Meßwert selbst sieht man es nicht an, ob er einem natürlichen Vorgang oder einer Abwassereinleitung seinen Stellenwert verdankt", schrieb Hellmann (DGM, 16, 6, Dez. 1972, S. 170) in einem Artikel über die Bedeutung des background-Begriffs für umweltschutzbezogene gewässerkundliche Untersuchungen. Damit deutet er zu Recht die zahlreichen und komplexen Mechanismen an, die in einem Einzugsbereich und in einem Gewässer ablaufen, bevor sich der Gehalt z.B. eines Schwermetalls im Wasser oder Sediment im uneinfluften Umfeld als natürliches (background) Ergebnis dieser Mechanismen oder im anthropogen belasteten Bereich als zivilisatorische Aufstockung manifestiert.

Ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, wurde in dieser Arbeit am Beispiel des Diemel-Einzugsgebietes versucht, eine möglichst große Zahl der Faktoren zu erfassen, die für die Herkunft und den Verbleib der Schwermetalle Kupfer, Zink und Blei von Bedeutung sein können. Dazu werden in dieser abschließenden Diskussion zunächst die Ergebnisse dieser Untersuchungen in der Reihenfolge vom Verwitterungsbereich der Gesteine und Böden über den Eintrag in die Gewässer, den dortigen Transport bzw. die Ablagerung sowie das Verhalten der Schwermetalle bis zum Verlassen des Diemelgebietes zusammengefaßt.

Daraus sollen Rückschlüsse auf die Orte und Prozesse der An- und Abreicherungen und den damit verbundenen background-Begriff gezogen werden.

5.2 Kupfer-, Zink- und Blei-Gehalte im Diemelgebiet

5.21 Schwermetallhintergrund der Gesteine und Böden

Die Gesteine und Formationen, die das Diemel-Einzugsgebiet aufbauen, repräsentieren in ihrer Ausbildung über den untersuchten Bereich hinaus häufig vorkommende Typen. Die Kupfer- und Zinkgehalte dieser klastischen und karbonatischen Sedimentgesteine liegen größtenteils auf dem gleichen Niveau wie vergleichbare weltweite Durchschnittswerte; die gemessenen Bleiwerte der Kalksteine, vor allem des Keupers und Zechsteins, aber auch der Klastika sind z.T. überdurchschnittlich; zusammen mit den Messungen an Bodenproben ist dies auf Grund der oberflächennahen Entnahme als Einfluß durch Bleiaufnahme aus der Atmosphäre mit den Niederschlägen anzusehen (ein Vergleich durch Messungen z.B. an Proben von Bohrungen konnte leider nicht vorgenommen werden).

Obwohl auch andere, lokal begrenzte Erzhorizonte im Paläozoikum auftreten, konnte nirgendwo eine Beeinflussung der Gewässer oder Sedimente festgestellt werden wie dies für die Kupfer-Vererzung im Niedermarsberger Raum der Fall ist.

Die Schwermetallgehalte in den Oberböden verschiedener Ausgangsgesteine und die Analysen an Bodenprofilen unterstreichen die Bedeutung der organischen Substanz für die Akkumulation der Metalle, unabhängig von der Herkunft dieser Elemente. Während die Konzentrationen in Freilandböden in etwa denen der Ausgangsgesteine entsprechen, liegen sie in den Oberböden von Waldgebieten höher als in den zugehörigen Gesteinen; anhand von Profilen ist die Herkunft vor allem des Bleis aus nichtgeogenen Quellen deutlicher nachzuweisen als an den Gesteinen.

5.22 Schwermetallbelastung der Wässer und Sedimente sowie der organischen Substanzen

Auf Grund ihrer großen Streubreite ergeben die Gehalte für Kupfer, Zink und Blei in den Fließgewässern aus dem Sauerland relativ hohe Durchschnittswerte, doch hängt diese Variabilität eng mit der Wasserführung, also mittelbar mit den Niederschlagsmengen bzw. Verdunstungsraten zusammen. Wenn auch keine exakt lineare Verknüpfung von Abfluß und Schwermetallkonzentration besteht, so treten doch die höchsten Gehalte in der winterlichen Niederschlagsperiode, bevorzugt auf der Flanke oder bei einem Zwischentiefl der Auslaufkurve nach Spitzenabflüssen auf. Die Überschreitung der Infiltrationskapazität der Böden muß damit - im Zusammenhang mit den meist höheren Gehalten in den Oberböden - als eine der Grundvoraussetzungen für die Mobilisation der Schwermetalle angesehen werden. Die günstigen pH-Bedingungen

und verminderte Mineralisation (Δ -pH im untersättigten Bereich oder bei ± 0) zu Zeiten winterlichen Hoehwassers tragen zusammen mit schnellem Abfluß dazu bei, daß die Schwermetalle über lange Strecken in Lösung gehalten werden können.

Hohe Gehalte an Kupfer, aber auch an Zink in der Glinde, also im Bereich der Vererzung von Niedermarsberg, wirken sich als ständige Konzentrationsaufstockung der Schwermetallgehalte der Diemel in diesem Abschnitt aus. Zum Mittel- und Unterlauf fallen diese Werte wieder ab, doch nicht unter das Niveau des paläozoischen Gebietes. Diese Reduzierung der Gehalte erfolgt zu einem großen Teil durch Zumischung von Wässern aus Gesteinsprovinzen mit niedrigeren Ausgangswerten; für die Glinde und die Diemel nach Zufluß der Glinde kann zu bestimmten Zeitpunkten unter Einbeziehung der wichtigsten hydrochemischen Parameter in einer Gleichgewichtsbetrachtung gefolgert werden, daß dies durch Fällung geschieht. Die bei einer Probennahme festgestellte Abnahme des gelösten Schwermetallanteils zugunsten der an Schwebstoffe gebundenen Menge zeigt eine dritte Möglichkeit der Verringerung der Gehalte im Wasser auf dem Fließweg.

Auch bei den Sedimenten erfolgt durch die angereicherten Schwermetallgehalte des zugelieferten Glinde-Materials eine sprunghafte Zunahme besonders des Kupfers in der Diemel. Doch wird hierbei analog zum Wasser die Konzentrationserhöhung gegenüber dem Oberlauf durch Zumischung weiteren Sedimentmaterials mit niedrigeren Gehalten auf dem Fließweg

relativ schnell reduziert. Begünstigt durch verstärkte fluviatile Erosion und Transportkraft kann bei Hochwässern der größte Teil des Sediments aus dem Flußgebiet entfernt werden.

Die Sedimentuntersuchungen ergeben, daß die Schwermetallgehalte neben dem Gesteinshintergrund hauptsächlich von der Korngrößenverteilung und der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung in den Fraktionen abhängen. Der Korngrößeneffekt zeigt sich fast ausnahmslos in einer stetigen Zunahme der Schwermetallgehalte zu den kleineren Fraktionen (Vergrößerung der spezifischen Oberfläche). Parallel dazu verläuft auch eine Veränderung in der Zusammensetzung der einzelnen Kornklassen : Eisen und Mangan sind besonders in den Fraktionen $< 2\mu$ und $2-6\mu$ angereichert. Das gleiche läßt sich auch bei der organischen Substanz beobachten, wobei noch auf die qualitative Veränderung der organischen Substanz mit abnehmender Partikelgröße hinzuweisen ist. Während über die Sand- bis in die Siltfraktionen meist noch der pflanzliche Detritus zu erkennen ist, liegt im Tonanteil eine stärker umgewandelte organische Substanz vor, die - meist innig mit den Tonmineralen verbunden (vergleichbar dem Ton-Humus-Komplex in Böden) - weder makroskopisch zu erkennen noch mechanisch von diesen zu trennen ist.

Die Schwermetallgehalte von primärer organischer Substanz (höhere Pflanzen) lassen keine Anreicherung gegenüber dem Substrat erkennen; die höheren Konzentrationen in

den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Beispielen finden eine Erklärung im aquatischen Milieu, dem sie entstammen. Mit zunehmender Umwandlung der Ausgangssubstanz (Humifizierung) steigen auf Grund der großen Stabilität und Bindungsfestigkeit metall-organischer Komplexe die Gehalte an Schwermetallen; hierbei zeigt sich für Kupfer und Blei eine größere Affinität zur organischen Substanz (größere Stabilität der Chelate) als für Zink. Dies findet Bestätigung im geochemischen Verhalten, wie es durch eine Korrelations-Analyse der Fraktionen von Diemelsee-Sediment gezeigt werden konnte.

Die geochemische Verwandtschaft des Zinks zu amorphen Fe- und besonders Mn-Oxiden und Oxidhydraten ist anhand zahlreicher Beispiele der Literatur belegt, sodaß die enge Korrelation dieser Komponenten in den Sedimenten und die gleichsinnige Zunahme zu kleinen Korngrößen plausibel erscheint.

5.3 Geogene und anthropogene Anteile

Die anthropogenen Anteile der Schwermetallgehalte in den verschiedenen Substanzen im Diemelgebiet lassen sich auf drei unterschiedliche Quellen zurückführen :

- a) Blei-Anreicherungen durch Niederschläge (wohl vorwiegend Benzin-Blei der Luft)
- b) Erhöhung der Bleigehalte des Wassers und vor allem der Sedimente der Hoppecke durch anliegende Kleinindustrie
- und c) ständige Konzentrations-Aufstockungen an Kupfer (und Zink) im Wasser und Sediment der Glände als Folge der bergbaulichen Tätigkeit der Vergangenheit

Die Untersuchungen der Gesteine und Böden zeigen, daß erhöhte Bleigehalte vor allem in Gebieten mit hohen Niederschlägen auftreten. Auf Grund der hohen Bleibelastungen der Niederschläge im Ballungsgebiet des Ruhrreviers (Messungen für den Dortmunder Raum z.B. bei SCHÖTTLER, 1975 mitgeteilt, die weit über den Gehalten des Rohwassers der Ruhr liegen), erscheint es möglich, daß auch im Regenwasser des Sauerlands noch erhöhte Bleigehalte aus den gleichen Quellen enthalten sind, wenn auch nicht in derselben Größenordnung (außer an einer Schneeprobe konnten keine Vergleichsmessungen an Niederschlagswasser gemacht werden).

In den Oberböden von bewaldeten Gebieten wird jedoch ein beträchtlicher Teil des Bleis infolge seiner hohen Affinität zur Humussubstanz akkumuliert, wie dies vor allem die Analysen von Bodenprofilen deutlich machen. Auf Grund dieser Pufferwirkung schlagen die Bleigehalte (noch) nicht direkt erkennbar auf die Gewässer durch.

Im Fall der Hoppecke kann die anthropogene Herkunft der Bleigehalte bei Hoppecke/Messinghausen durch direkten Vergleich mit den Konzentrationen im Quellgebiet nachgewiesen werden, da die Gesteine auf Grund ihrer ähnlichen Zusammensetzung als Quelle ausscheiden. Die Bleiverunreinigungen an dieser Stelle werden noch von anderen anthropogenen Einleitungen begleitet (K, pH).

Die stärksten Belastungen der Sedimente und des Wassers der Diemel sind auf die Relikte der bergbaulichen Aktivität im Niedermarsberger Gebiet zurückzuführen. Hier zeigt sich sowohl in den Sedimenten als auch im Wasser eine starke Verschiebung der relativen Anteile des Kupfers ; doch macht die meist schnelle Korrektur dieses "Mißverhältnisses" deutlich, daß sich bei einer lokalen Belastung das Flußsystem im Sinne einer Selbstreinigung stabilisiert. Daraus sind die natürlichen Mechanismen und geochemischen Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, die den Chemismus von Gewässern und Sedimenten charakterisieren.

5.4 Folgerungen für den background-Begriff

Als Hintergrundswerte für die Schwermetall-Gehalte der Tonfraktionen von Gewässer-Sedimenten wurden und werden häufig die Standards für Tonsteine nach Turekian und Wedepohl (1961) verwendet. So praktikabel der Bezug auf einen solchen Standard auch ist, wenn er allgemeine Verwendung findet, bleibt darüber hinaus zu untersuchen, inwieweit diese Bezugsbasis mit rezenten Sedimenten vergleichbar ist. Denn erstens beinhaltet der Begriff Tonstein-Standard neben echten "Ton"-Steinen z.T. auch Siltsteine ; zweitens sind dies zum großen Teil Gesteine des marinen Milieus und drittens können dabei eine Fülle von Ab- oder auch Anreicherungsfaktoren während der Sedimentation und Diagenese bis Metamorphose in ihrer Gesamtheit nur schwer abgeschätzt werden.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit erscheint die Verwendung der Turekian-Wedepohl-Standards von fossilen Tonsteinen für einen Vergleich mit rezenten Tonfraktionen nicht sehr geeignet, da sich im rezenten Bereich genau die Anreicherungsvorgänge abspielen, die bei der Bildung von Tonsteinen (vor allem bei der Diagenese bis zur Metamorphose) sozusagen wieder rückgängig gemacht werden. Dazu gehören : Verdichtung und Verlust des Porenwassers, Mineralumbildung und Kornvergrößerung (Abnahme der spezifischen Oberfläche), Verlust von organischer Sub-

stanz (für die man auch in der geologischen Vergangenheit die gleichen Anreicherungsprozesse bei Humifizierungsprozessen annehmen muß), Verlust von Fe- und Mn-Verbindungen unter reduzierenden Bedingungen und damit auch eines gewissen Schwermetallanteils (vor allem Zink).

Leichtere Verwitterbarkeit der Basen, Sorption der Schwermetalle an Humus und freiwerdende Bindungen sich um- oder neubildender Minerale in Böden, Erosion und Eintrag von Bodenmaterial in die Gewässer und der Sortierungseffekt bei dem dortigen Transport wurden in dieser Arbeit aus der Vielzahl der Anreicherungs-faktoren anhand von Beispielen erläutert; bezieht man weiter die Fällungs- oder Mitfällungsvorgänge bei den jeweils herrschenden wasserchemischen Bedingungen in die Überlegung mit ein, so wird wohl deutlich daß der background weder für die Sedimente noch für die Wässer ein Festwert sein kann. Aus der "Störung" durch eindeutig anthropogenen Einfluß, wie es beispielhaft die Schwermetallbelastung der Glinde zeigt, und der Reaktion des Flußsystems darauf, lassen sich ungestörte Verhältnisse innerhalb eines gewissen Schwan-kungsbereichs rekonstruieren, auch wenn man schon für den Oberlauf der Diemel eine schwache anthropogene Komponente konzi-dieren will. Für die Gehalte der Sedimente an Kupfer, Zink und Blei würde damit nach meiner Meinung der untere Teil der in Abb. 10 a dargestellten Punktwolken einen vernünftigen Bereich für den background-Wert im Diemelgebiet darstellen. Für vergleichbare Gesteinshintergründe in anderen Gebieten ist bei ähnlichen landschaftsökologischen und wasserchemischen Bedingungen mit Werten in der gleichen Größenordnung zu rechnen. Eine Korrektur des Turekian-Wedepohl-Standards, die den ein-

gangs erläuterten Einwendungen Rechnung trägt, würde zudem eine Verschiebung des Standards in eben diesen Bereich ergeben.

6. Zusammenfassung

Im Einzugsgebiet der Diemel (Weserzufluß aus dem Rheinischen Schiefergebirge) wurden durch geochemische Analysen von paläozoischen und mesozoischen Sedimentgesteinen, Böden, rezenten Sedimenten und Gewässern An- und Abreicherungsmechanismen für die Schwermetalle Cu, Zn und Pb aufgezeigt. Anreichernd wirkt die leichtere Verwitterung der Alkalien und Erdalkalien in Gesteinen, Böden und rezenten Sedimenten; Sortierung auf dem Transportweg und Sorption der Schwermetalle an feinkörnigen anorganischen und organischen Sedimentpartikeln haben zur Folge, daß die Cu-, Zn- und Pb-Gehalte umgekehrt proportional zur Korngröße ansteigen. Unter Einbeziehung der wichtigsten wasserchemischen Parameter (pH, Mineralisation) und des Abflusses kann am Beispiel eines durch ehemaligen Bergbau (Halden) stark mit Cu belasteten Zuflusses zur Diemel einmal gezeigt werden, daß es unter bestimmten Bedingungen zu Überschreitungen des Malachit-Gleichgewichts in den Wässern kommen kann; zum anderen wird an der schnellen Reduzierung der Cu-Gehalte im Sediment und Wasser durch unbelastete Zuflüsse weiter unterhalb ein Selbstreinigungseffekt deutlich, aus dem man auf die "Normal"-Verhältnisse schließen kann. Auf Grund der Unvergleichbarkeit fossiler Tonsteine mit rezenten Tonfraktionen wird anstelle des Turekian-Wedepohl-Standards ein für ein bestimmtes Einzugsgebiet geltender Schwankungsbereich für die Schwermetallgehalte der Sedimente vorgeschlagen.

LITERATUR

- AHRENS, E. (1964) Untersuchungen über den Gehalt von Blättern und Nadeln verschiedener Baumarten an Kupfer, Zink, Bor, Molybdän und Mangan. -- Allg. Forst- und Jagdzeitung, 135, 1, S. 8 - 16, 5 Tab.
- ALEKIN, O.A. (1962) Grundlagen der Wasserchemie -- 260 S., 61 Abb., 1 Taf., Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie)
- ANDERSON, C.A. (1955) Oxidation of copper sulfides and secondary sulfide enrichment -- Econ. Geol., 50, New Haven, Conn.
- (Anonym) (1972) Ausbau der Diemel - Regelung der Abflußverhältnisse im Niederschlagsgebiet -- hrsgg. vom Hessischen Minister für Landwirtschaft und Umwelt, Wiesbaden
- BERGEAT, A. (1910) Bemerkungen über das Kupfererzvorkommen zu Stadtberge in Westfalen -- Z. f. prakt. Geol., S. 367 - 372
- BODEN, K. (1912) Das Kupfererzvorkommen im unteren Glindetal bei Niedermarsberg (Stadtberge) in Westfalen -- Glückauf, 48, 24, S. 367 - 372, Essen

CARROLL, D. (1970) Rock weathering -- 203 S., 29 Abb.,
40 Tab., New York - London (Plenum Press)

COLLINS, B.I. (1973 The concentration control of soluble
copper in a mine tailings stream -- Geo-
chim. et Cosmochim. Acta, 37, 1, S. 69 - 75,
Oxford - New York - Braunschweig

D'ANS, J. und LAX, E. (1967) Taschenbuch für Chemiker und
Physiker --- 1522 S., 3. Aufl., Berlin

DFG-Mitteilungen 2/1974 Umweltforschung

ENGELHARDT, W. von (1973) Sediment-Petrologie, Teil III -
Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgestei-
nen -- 378 S., 133 Abb., 55 Tab., 1. Aufl.,
Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuch-
handlung - Nägele u. Obermiller)

FASTABEND, H. und RENGGER, M. (1968) Untersuchungen über
die Austauschkapazität der organischen und an-
organischen Substanz von Marschböden -- Geol.
Jb., 85, S. 435 - 460, Hannover

FETH, J.H., ROBERSON, C.E. und POLZER, W.L. (1964) Sources
of mineral constituents in water from granit-
ic rocks, Sierra Nevada, California and Neva-
da -- US Geol. Survey Water Supply Paper,
1535 - I

- FÖRSTNER, U. und MÜLLER, G. (1974) Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung -- 225 S., 83 Abb., 59 Tab., Berlin, Heidelberg, New York (Springer Verlag)
- FÖRSTNER, U. und PATCHINEELAM, S.R. (1976) Bindung und Mobilisation von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten -- Chemiker Zeitung, 100, 2, S. 49 - 57
- GARRELS, R.M. (1954) Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulfide ore deposits -- Geochim. et Cosmochim. Acta, 5, S. 153 - 168 , London
- GARRELS, R.M. und CHRIST, C.L. (1965) Solutions, minerals, and equilibria -- 450 S., New York, Evanston und London (Harper und Row)
- Geologische Übersichtskarte von Hessen, 1 : 300 000 (1960), hrsgg. vom Hessischen Landesamt für Bodenforschung
- GEORGOTAS, N. und UDLUFT, P. (1973) Schwermetallgehalt und Mineralisation der fränkischen Saale in Abhängigkeit der Wasserführung -- Z. Dt. Geol. Ges., 124, S. 545 - 554, 5 Abb., 3 Tab., Hannover

Gewässerkundliche Arbeitskarte 1 : 500 000 (1956) , Blatt
Hannover, hrsgg. von der Bundesanstalt für
Landeskunde

GINSBURG, I.I. (1963) Grundlagen und Verfahren geochemischer
Sucharbeiten auf Lagerstätten der Buntmetalle
und seltenen Metalle -- 339 S., 73 Abb., 33
Tab., 1. Aufl., Berlin (Akademie Verlag)

GOLWER, A. (1973) Beeinflussung des Grundwassers durch
Straßen -- Z. Dt. Geol. Ges., 124, S. 435 -
446, 8 Abb., Hannover

GORHAM, E. (1961) Factors influencing supply of major
ions to inland waters, with special references
to the atmosphere -- Bull. Geol. Soc. Am.,
72, S. 795 - 840 , Washington

GUNDLACH, H. und STEINKAMP, K. (1973) Geochemische Pro-
spektion im Oberharz, einem alten Bergbau-
gebiet -- Z. Dt. Geol. Ges., 124, S. 37 - 49,
12 Abb., Hannover

HEIDE, F. und SINGER, E. (1950) Zur Geochemie des Kup-
fers und Zinks -- Naturwiss., 37, S. 541 -
542 , Berlin

HELLMANN, H. (1972) Definition und Bedeutung des back-
grounds für umweltschutzbezogene gewässer-
kundliche Untersuchungen -- Dt. Gewkd. Mitt.,
16/6

- HELLMANN, H. (1970) Die Charakterisierung von Sedimenten auf Grund ihres Gehaltes an Spurenmetallen. -- Dt. Gewkd1. Mitt., 14, 6, S. 160 - 164, D'dorf
- HELLMANN, H. und GRIFFATONG, A. (1969) Die Absorption von Schwermetallen an den Schwebstoffen des Rheins - eine Untersuchung zur Entgiftung des Rheinwassers -- Dt. Gewkd1. Mitt., 13, 4, S. 108 - 113
und ein Nachtrag dazu : (1970) Dt. Gewkd1. Mitt., 14, 2, S. 42 - 47, Düsseldorf
- HEM, J.D. (1976) Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments -- Geochim. et Cosmochim. Acta, 40, 6 , S. 599 - 609, Lond.
- HEM, J.D. (1970) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water -- US Geol. Surv. Water Supply Paper, 1973, 363 S.
- HINRICH, H. (1971) Schwebstoffgehalt und Schwebstofffracht der Haupt- und einiger Nebenflüsse in der BRD -- Dt. Gewkd1. Mitt., 15, Düsseldorf
- HOFMEISTER, E., SIMON, P. und STEIN, V. (1972) Blei und Zink im Trochitenkalk (Trias, Oberer Muschelkalk 1) Nordwest-Deutschlands -- Geol. Jb., Reihe D, Heft 1, Hannover

- HÖLL, K. (1970) Wasser. Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Biologie -- 423 S., 24 Abb., 5. Aufl., Berlin (DeGruyter)
- JACOBSON, R.L. und USDOWSKI, E. (1975) Geochemical controls on a calcite precipitating spring -- Contrib. Min. Petr., 51, S. 65 - 74, Berlin/Heidelb.
- JANDER, G. und BLASIUS, E. (1965) Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum -- 483 S., 97 Abb., 4 Taf., 7. Aufl. Stuttgart (Hirzel-Verlag)
- KAUTZSCH, E. (1958) Die sedimentären Erzlagerstätten des Unteren Zechsteins -- Freib. Forschungsh., C 44 , Leipzig
- KIPPER, (1908) Die Zechsteinformation zwischen dem Diemel- und Itter-Tale am Ostrande des rheinisch-westfälischen Schiefergebirges unter besonderer Berücksichtigung der Kupfer-, Gips-, Eisen-, Mangan-, Zink-, Blei-, Cölestin- und Schwerspat-Vorkommen -- Glückauf, 44, Essen
- KULMS, M. und FRIEDRICH, G. (1970) Geochemische Untersuchungen der Flußwässer und Flußsedimente im Triasdreieck von Maubach-Mechernich-Kall/Nordeifel - Geol. Mitt., 10, 1, S. 1 - 40, Aachen
- MAUCHA, R. (1932) Hydrochemische Methoden in der Limnologie -- Binnengewässer, 12,

- MAYER, R. und ULRICH, B. (1974) Conclusions on the filtering action of forests from ecosystem analysis - *Ecologia Plantarum*, 2, 2, S. 157 - 168
- McLAREN, R.G. und CRAWFORD, D.V. (1973) Studies on soil copper. I The fractionation of copper in soils -- *J. Soil Sci.*, 24, S. 172 - 181
- MISEREZ, J.J. (1970) Corrélations Na/K dans les eaux karstiques du Jura. Applications aux diagrammes d'équilibre des systèmes $\text{Na}_2\text{O} - (\text{K}_2\text{O}) - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ -- *Z. Dt. Geol. Ges.*, Sonderheft , Hannover
- NOWAK, H. und PREUL, F. (1971) Untersuchungen über Blei- und Zinkgehalte in Wässern des Westharzes -- *Bh. Geol. Jb.*, 105, 68 S., 4 Abb., 30 Tab., 9 Taf., Hannover
- NOLL, W. (1931) Über die geochemische Rolle der Sorption - *Chem. d. Erde*, 6, S. 552 - 577 , Jena
- NRIAGU, J.O. (1973) Solubility equilibrium constant of α -hopeite -- *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 37, 2, S. 2357 ff. , London
- NRIAGU, J.O. (1973) Lead orthophosphates - II. Stability of chloropyromorphite at 25°C -- *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 37, 1, S. 367 - 377 , London

- PAECKELMANN, W. (1930) Das Kupfervorkommen von Stadtberge
in Westfalen -- Glückauf, 66, Essen
- PAVLOV, M.B. (1974) Bioelement-Inventur von Buchen- und Fichtenbeständen im Solling -- unveröff. Diss.,
Forstl. Fakultät d. Georg-August-Universität,
Göttingen
- PEREL'MAN, A.I. (1967) Geochemistry of epigenesis --
266 S., New York (Plenum Press)
- POLZER, W.L. (1967) Geochemical control of solubility of
aqueous silica. in : Principles and applications of water chemistry -- New York, London,
Sydney (Faust- Hunter ed., Wiley & Sons)
- REINHARD, D. und FÖRSTNER, U. (1976) Metallanreicherungen in
Sedimentkernen aus Stauhaltungen des mittleren
Neckars -- N. Jb. Geol. Paläont., Mh., 5, S.
301 bis 320
- RICHTER-BERNBURG, G. (1950) Zwei Beiträge zu Fazies, Tektonik und Kupferführung des Zechsteins : I. Waldeck, II. Nordsudeten -- Geol. Jb., 65, Hannover
- SCHEFFER, F. und SCHACHTSCHABEL, P. (1966) Lehrbuch der Bodenkunde -- 473 S., 114 Abb., 84 Tab., 1 Taf.,
Stuttgart, (Enke Verlag)

- SCHMIDT, H. und PLESSMANN, W. (1961) Sauerland - Sammlung Geologischer Führer, Bd. 39, 151 S., 8 Abb., 24 Taf., Berlin (Gebr. Bornträger)
- SCHÖNHALS, E. (1954) Die Böden Hessens und ihre Nutzung -- Abb. Hess. Landes-Amts f. Bodenforschung, 2, S. 1 - 288, 25 Abb., 60 Tab., 15 Taf., Wiesbaden
- SCHÖTTLER, U. (1973) Die Reinigungswirkung von Böden am Beispiel von Schwermetallen -- Z. Dt. Geol. Ges., 124, S. 555 - 566, Hannover
- SCHÖTTLER, U. (1975) Das Verhalten von Schwermetallen bei der Langsandsandfiltration -- Z. Dt. Geol. Ges. 126, S. 373 - 384, 13 Abb., Hannover
- SCHULZ, H.D. (1970) Chemische Vorgänge beim Übergang vom Sickerwasser zum Grundwasser -- Geol. Mitt., 10, Aachen
- SCHWERTMANN, U. (1973) Der Boden als Stoffpuffer der Landschaft -- Bayr. Landwirtsch. Jb., 50, Sonderheft 2
- SIEBERT, G. und LIETZ, J. (1966) Die hydrogeologischen Verhältnisse im Landkreis Brilon/Sauerland -- Archiv des Geol. L.-Amts, NRW, Krefeld

- SMIRNOW, S.S. (1954) Die Oxydationszone sulfidischer Lagerstätten -- 312 S., 1. Aufl., Berlin (Akademie-Verlag)
- STEINHARDT, U. (1973) Input of chemical elements from the atmosphere. A tabular review of literature -- Gött. Bodenk. Ber., 29, S. 93 - 132, Göttingen
- SUESS, E. (1970) Interaction of organic compounds with calcium carbonate - I. Association phenomena and geochemical imolications -- Geochim. et Cosmochim. Acta, 34, S. 157 - 168, London
- TUREKIAN, K.K. und WEDEPOHL, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust -- Bull. Geol. Soc. Am., 72, Washington
- ULRICH, B. (1972) Die Filter-Funktion von Böden -- Mitt. Dt. Bodenk. Ges., 16, S. 123 - 129,
- ULRICH, B. (1972) Chemische Wechselwirkungen zwischen Wald-Ökosystemen und ihrer Umwelt -- Forstarchiv, 43, S. 41 - 43
- WIRTH, K. (1971) Spurenelementgehalte in Quellwässern und ihre Beziehungen zum durchflossenen Gestein. -- Geol. Mitt., 12, 4, S. 367 - 388, Aachen
- WOHLRAB, B. (1975) Bodennutzung und Wasserschutzgebiete -- Z. Dt. Geol. Ges., 126, S. 359 - 372, 6 Abb., 1 Tab., Hannover

ANHANG

TABELLE . A_I

Gesteine

Nr.	Gestein	Ort	Zechstein		
			Cu	Zn	Pb
23c	Kalkst.	Gli.-Tal (6)	8	71	447
65b	"	"	15	36	11.75
65c	"	"	90	490	78
147	"	Essentho	19	39	86
148	Dolomit	"	4	58	63
149	Schaumkk.	"	8	62	107
152	Dolomit	Wrexen	8	25	78
153	"	"	16	57	63
154	"	"	19	49	63
140a*	"	Ehringh.	18	71	84
140b	"	"	16	70	67
141a*	"	"	307	272	93
141b	"	"	29	49	96

* verwittert

alle Werte in ppm

Devon/Karbon

Nr.	Gestein	Ort	Cu	Zn	Pb
31a-I	Tonschief. (Adorf)	Diemelqu.	55	253	52
32a-I	"	"	22	444	38
61a-I	"	"	43	117	34
33a-I	Schf-ton (Kulm)	Deisfeld	28	35	190
33c-I	"	"	80	250	30
58a-I	"	"	27	94	40
9a-I	Tonschf. (Eifelium)	Diemelsee	30	123	118
120 ^{*1} _{IV}	Tonschf. (Adorf)	Diemelqu.	<10	80	42
143a	Tonschf. (Eifelium)	Bredelar	4	97	34
143b _I	Kalkkn.- Schf.	Bredelar	5	98	27
143b _{II}	"	"	7	124	42
143b _{III}	"	"	10	35	57
144	Ser.-Schf. (Eifelium)	Diemelsee	40	191	67
145 ^{*2}	Tonschf. (Givet)	Schwale- feld	37	199	580
150	Grauw. (Kulm)	Essentho	19	110	45
146	"	"	6	59	64
151	Grünst.	Diemelsee	47	232	33
142	Tonschf. (Kulm)	Bredelar	16	26	95

*₁ verwittert*₂ Parkplatz

alle Werte in ppm

Buntsandstein

Nr.	Gestein	Ort	Cu	Zn	Pb
22a	Sandstein (Röt)	Karlshafen	39	59	39
22b	Tonstein (Röt)	"	40	155	42
42b*	Sandstein (su)	Wülmersen (15)	4	21	11
133a _I *	Sandstein (so)	Trendelb.	4	36	38
133a _{II}	"	"	4	21	27
133b	Tonstein (so.)	"	6	51	41
133c _I	Sandstein (so)	"	4	38	34
133c _{II} *	Kluftbesteg (von 133c _I)	"	8	44	38
155	Sandstein	"	4	60	25

* verwittert

alle Werte in ppm

Muschelkalk

Nr.	Gestein	Ort	Cu	Zn	Pb
89 _I	Crin.-Kk (mu)	Haueda	15	22	84
89 _{II}	Schill-Kk (mu)	"	13	26	97
89 _{III}	"	"	4	17	69
89 _{IV}	Kalkstein (mu)	"	11	22	56
132d	Troch.-Kk (mo)	Manrode	4	39	81
135b*	Kalk (mu)	Hofgeismar	6	52	95

* Bruchstück aus Boden

alle Werte in ppm

Keuper

Nr.	Gestein	Ort	Cu	Zn	Pb
77 _{II}	Sandstein	Muddenhagen Stbr.	26	198	4429
77 _{III}	"	"	35	431	275
77c _{III}	"	Bühne	44	34	55
77c _{IV} ^{*1}	Siltstein	"	26	55	60
77c _V	"	"	13	32	42
77e _I	dol.Siltst.	Muddenhagen	35	54	115
77c _{II}	Schill-Kk	Bühne	13	52	115
131b ₂ ^{*2}	Kalkstein (Ku)	Natzungen	12	30	71

*₁ verwittert

alle Werte in ppm

*₂ Bruchstück aus Boden

TABELLE A_{II}

Haldenmaterial

Nr.	Art	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Sonst. (%)
3 a	Lydit- grus	1020	75	533	300	MgO .45 CaO .19 Na ₂ O .33 K ₂ O 1.36
6 a	roter Grus	344	1800	118	2560	MgO 1.65 CaO 19.30 Na ₂ O .14 K ₂ O .20
6 b	Schie- ferton	120	185	59	17	MgO .55 CaO .08 Na ₂ O .78 K ₂ O 1.76
6 c	Schie- ferton	950	300	141	49	MgO .51 CaO 1.07 Na ₂ O .99 K ₂ O 1.53
106	rot- brauner Grus	1800	12720	332	n.b.	MgO .05 CaO .02 Na ₂ O .06 K ₂ O .24
107	plast. Ton grau	750	536	250	n.b.	MgO .53 CaO .01 Na ₂ O 3.45 K ₂ O 4.48
108	rot- bräuner Grus	13536	12917	131	n.b.	

TABELLE B

Bodenproben

In dieser Tabelle der Bodenproben werden zur Erläuterung und besseren Beurteilung die wichtigsten Daten über die Art, den Entnahmeort, die Nutzung, das Ausgangsgestein oder andere Hinweise den Schwermetallgehalten vorangestellt. Bei untersuchten Profilen werden die Horizonte grob nach Ausbildung und Mächtigkeit skizziert. Die jeweils in Klammern nachgefügte Zahlenangabe bedeutet die Entfernung des Entnahmepunktes von der nächsten befestigten Straße. Für alle Oberböden gilt eine maximale Entnahmetiefe von ca. 5 cm .

TABELLE B

Bodenproben

In dieser Tabelle der Bodenproben werden zur Erläuterung und besseren Beurteilung die wichtigsten Daten über die Art, den Entnahmeort, die Nutzung, das Ausgangsgestein oder andere Hinweise den Schwermetallgehalten vorangestellt. Bei untersuchten Profilen werden die Horizonte grob nach Ausbildung und Mächtigkeit skizziert.

Nr. 45 b : Talauen-Boden, Diemel am Ortsausgang von Warburg, Laubwaldbestand (wahrscheinlich Hochflutsediment). (5 m ; geringer Verkehr)

Cu : 299 Zn : 130 Pb : 94 ppm

Nr. 75 b : Ackerprobe auf Mittlerem Buntsandstein, Bernsdorf a.d. Twiste . (x00 m)

Cu : 32 Zn : 82 Pb : 46 ppm

Nr. 77 b : Bodenprobe (Weideland) auf Unter-Keuper, a.d. Alsterquelle bei Bühne . (x00 m)

Cu : 12 Zn : 96 Pb : 46 ppm

Nr. 130 : Ackerboden (Braunerde) auf Löß, bei Daseburg . (x m)

Cu : 19 Zn : 58 Pb : 33 ppm

TAB. B (Forts.)

Nr. 120 : Bodenprofil über Tonschiefer des Adorfiums,
Buchen/Fichten-Mischwald (hangige Lage zur
Diemel) Diemel-Quelle S' Usseln . (> 1 km)

O_L 0 - 2cm gemischte Streu von Buche u. Fichte

O_{H/F} 2 - 7cm Förna und torfartig verfilzter Rohhumus, dkl-
braun, feucht, mineralfrei, mäßig bis stark durch-
wurzelt

A_h 7 - 8cm (siltiger) Ton, stark humos

B_h 8 - 13cm siltiger Ton, schwach humos

B_C ab 13cm siltiger Ton, humusfrei, mit der Tiefe zunehmend
steinig (C-Horizont bei etwa 25 cm beg.)

O _L	Cu : 30	Zn : 159	Pb : 299 ppm
----------------	---------	----------	--------------

O _{H/F}	Cu : 34	Zn : 171	Pb : 394 ppm
------------------	---------	----------	--------------

B _C	Cu : 17	Zn : 111	Pb : 112 ppm
----------------	---------	----------	--------------

Gest.-Brocken

aus B _C	Cu : < 10	Zn : 80	Pb : 42 ppm
--------------------	-----------	---------	-------------

TAB. B (Forts.)

Nr. 131 : (steiniger) Ackerboden über Unter-Keuper
(Kalkstein, massig), Str. von Natzingen nach
Manrode . (x0 m)

Cu : 13 Zn : 70 Pb : 32 ppm

Nr. 135 : Ackerboden auf U. Muschelkalk (Grenze so),
W' Hofgeismar, Str. n. Niedermeister. (x m)

Cu : 23 Zn : 104 Pb : 51 ppm

Nr. 136 : Oberboden (Streu/Förna + A_h-Horizont, Misch-
wald) auf Mittl. (?) Buntsandstein, W' Arolsen
(x0 m)

Cu : 57 Zn : 124 Pb : 196 ppm

Nr. 137 : vorw. mineralischer Anteil von Oberboden
(Fichtenbestand, schwache Bodenentwicklung)
auf Mittl. Buntsandstein, W' Arolsen . (x0 m)

Cu : 19 Zn : 67 Pb : 44 ppm

Nr. 138 : Oberboden (Mischwald) auf Dolomit, Ob. Zech-
stein, Str. von Ehringhausen nach Niedermarsberg
(10 m ; geringer Verkehr)

Cu : 255 Zn : 137 Pb : 185 ppm

TAB. B (Forts.)

Nr. 132 : Bodenprofil über Trochitenkalk (Ob. Muschel-
Kalk), 10 - 15 (?)-jähriger Eichen-Buchen-Misch-
wald, hangige Lage , Str. von Manrode nach Tren-
delburg ("Am Westfalenweg"); Entn. nach langer
Trockenheit. (x0 m)

O_{L/F} 0-3cm schwach feuchte Streu/Förna-Auflage

O_{H/A_h} 3-13cm hellbrauner, stark durchwurzelter Humus (sehr
trocken), geringe mineralische Anteile

B 13-43cm humus- und steinfreier, schluffiger Ton, krüme-
lige Struktur (sehr trocken)

ab 43cm übergehend in

B_C steinigen (Kalkbröckchen) Ton, hellgrau-braun

O _{L/F}	Cu : 13	Zn : 161	Pb : 74 ppm
O _{H/A_h}	Cu : 9	Zn : 79	Pb : 59 ppm
B	Cu : 12	Zn : 65	Pb : 43 ppm
B _C	Cu : 4	Zn : 39	Pb : 81 ppm

TAB. B (Forts.)

Nr. 134 Bodenprofil über Sandstein (Unt.? Buntsandstein),
Hochlage, alte Fichtenbestände, Str. von Helmars-
hausen nach Gottsbüren (Reinhardswald), Entn. nach
langer Trockenheit. (x0 m)

$O_{L/F}$ 0-3cm Fichtenstreu/förna-Auflage

O_{H/A_h} 3-5cm dunkelbrauner bis schwarzer, stark humoser Hori-
zont mit wenig tonig-schluffigen Anteilen über-
gehend in

$A_{e/h}$ 5-30cm gelblich-grauen, tonigen Schluff, mehlig Konsi-
stenz (trocken), schwach durchwurzelt, humusarm

B_v 30-75cm rötlich-gelber, plastischer Schluff (feucht)

B_C ab 75cm rotbrauner, poröser und plastischer Gesteins-
zersatz, gelblich gefleckt, (Gestein bei 75 cm
noch nicht erreicht)

$O_{L/F}$	Cu : 17	Zn : 95	Pb : 130 ppm
-----------	---------	---------	--------------

O_{H/A_h}	Cu : 7	Zn : 41	Pb : 44 ppm
-------------	--------	---------	-------------

$A_{e/h}$	Cu : 7	Zn : 42	Pb : 33 ppm
-----------	--------	---------	-------------

B_v	Cu : 9	Zn : 45	Pb : 32 ppm
-------	--------	---------	-------------

B_C	Cu : 12	Zn : 59	Pb : 18 ppm
-------	---------	---------	-------------

TAB. B (Forts.)

Nr. 146 Bodenprofil über Grauwacke (Kulm), alte Fichten-
bestände, Hanglage , kl. Stbr. an der Str. von
Niedermarsberg nach Essentho . (x0 m)

O_{L/F} 0-2 cm Fichtenstreu-/förrna

A_h 2-3 cm dunkel-brauner bis schwarzer Humus, stark sandig
übergehend in

B_C 3-5 cm steinreicher Sand mit eingeschw. Humusfetzen

C ab 5cm Blöcke und anstehendes Gestein (Kulm-Grauw.)

(chem. Analyse der Kulm-Grauwacke : Nr.5 in Tab.
55, SCHÖNHALS, 1954)

O _{L/F}	Cu : 31	Zn : 186	Pb : 230 ppm
A _h	Cu : 74	Zn : 114	Pb : 420 ppm
B _C	Cu : 15	Zn : 78	Pb : 43 ppm
C	Cu : 5	Zn : 59	Pb : 64 ppm

Erläuterungen zu den Tabellen C + F

=====

Die Angabe der Punkte bezieht sich auf die in Abb. 1 eingezeichneten Stationspunkte des Die-
melgebietes. Erfolgte die Probennahme nicht
unmittelbar am bezeichneten Punkt, so wird
dies wie folgt durch Pfeile an der Punkt-Nr.
dargestellt :

- ← 5 heißt : Entnahmepunkt oberhalb Punkt 5, im sel-
ben Gewässer
- 5 → heißt : Entnahmepunkt unterhalb 5, im selben
Gewässer
- 5 heißt : Entnahmepunkt in einem Zufluß ober-
halb Punkt 5

TABELLE C

Schwermetallgehalte
der Sedimentproben

TAB. C

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
2a	7	< 63	4140	1420	322	1280	n.b.	5,4
		> 63	25900	15250	288	1335	"	6,8
3a	← 7		1020	75	533	300	"	n.b.
3c	7	< 63	46000	7880	1778	725	"	2,85
		> 63	40800	60800	1583	961	"	4,0
4a	→ 6	< 63	105	366	111	1950	"	4,2
		> 63	120	254	78	2037	"	3,9
5a	6	< 63	150	245	144	1010	"	1,9
		> 63	236	330	161	4060	"	2,8
5b	6	< 63	304	614	223	2560	"	n.b.
		> 63	349	390	211	6055	"	"
7a	4	< 63	222	555	3700	689	"	4,7
		> 63	108	407	2750	670	"	5,9
8a	2 →	< 63	53	224	118	974	"	2,9
		> 63	53	190	100	1246	"	6,2
9a	2	< 63	43	182	47	1005	"	1,65
		> 63	30	123	118	1057	"	0,7
10a	8	< 63	553	444	988	1040	"	2,8
		> 63	522	470	1820	1721	"	5,3
10b	8	< 63	483	440	1410	1190	"	3,6
		> 63	729	476	880	1320	"	3,5
20b	14	< 2	96	242	168	181	"	n.b.
		2 - 6	107	258	200	336	"	"
		6 - 20	133	409	295	619	"	"
21b	16	< 2	126	712	460	1192	"	"
		2 - 6	163	1061	620	1919	"	"

TAB. C (Forts.)

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
21b	16	6-20	115	591	489	1227	n.b.	n.b.
		>20	17	156	63	n.b.	"	"
23b	6	< 2	486	4182	263	3908	"	4,7
		2-6	375	1546	158	3356	"	4,6
		6-20	218	782	84	1667	"	3,0
		>20	187	364	111	1121	"	0,1
24b	7	< 2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	"	n.b.
		2-6	21483	17015	1340	2781	"	"
		6-20	19750	17483	570	1791	"	"
		>20	15284	10972	509	1893	"	"
27b	8	< 2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	"	"
		2-6	216	3706	3951	6455	"	"
		6-20	350	1765	1811	4479	"	"
28b	4→	< 2	220	2606	12982	2184	"	12,4
		2-6	243	1727	5579	1885	"	8,2
		6-20	159	1455	2842	1322	"	6,2
31a	1	< 2	121	247	117	669	"	9,3
		2-6	74	315	153	2265	"	7,2
		6-20	66	229	59	1675	"	5,5
		20-63	67	159	20	518	"	0,6
		20-63+org.	107	288	93	1659	"	10,6
32a	1	>63	70	235	105	720	"	0,5
		< 2	79	566	103	2093	"	n.b.
		2-6	66	518	153	2964	"	"
		6-20	34	385	59	1843	"	"
		20-63	63	303	70	890	"	"

TAB. C (Forts.)

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
32a	1	20-63+org.	64	923	108	1737	n.b.	n.b.
		> 63	59	385	151	927	"	"
33a	1 →	< 2	71	177	71	488	"	5,6
		2-6	84	195	41	701	"	n.b.
		6-20	63	175	59	819	"	"
		> 20	42	242	35	1151	"	"
		>20+org.	55	281	71	1319	"	"
33b	1 →	< 2	139	432	129	2024	"	8,4
		2-6	53	401	82	1657	"	n.b.
		6-20	37	225	53	1133	"	"
		20-63	30	174	22	756	"	"
		20-63+org.	71	303	79	1908	"	"
		> 63	44	243	34	1268	"	"
33c	1 →	< 2	50	227	32	749	"	"
		2-6	40	196	49	759	"	"
		6-20	58	199	61	1355	"	"
		> 20	42	395	97	1789	"	"
34a	2		39	409	84	540	"	"
35a	2		46	418	74	540	"	"
37a	2		50	440	74	543	"	"
38a	2	< 2	96	396	185	802	9,1	4,6
		2-6	64	318	103	746	7,9	3,8
		6-20	34	151	68	481	5,7	2,4
		20-63	26	96	49	317	4,0	0,5
		20-63+org.	120	182	116	680	6,1	5,8
		> 63	229	193	165	847	4,7	22,8

TAB. C (Forts.)

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
40a	17	< 2	155	1122	215	1068	6,0	6,3
		2-6	161	1450	301	1244	6,6	5,5
		6-20	96	847	200	n.b.	4,1	n.b.
		20-63	36	291	79	"	3,5	"
		> 63	136	782	120	"	3,2	"
41a	16	< 2	267	1377	520	1159	5,5	5,2
		2-6	180	965	638	1850	7,9	5,4
		6-20	106	453	308	947	4,0	3,2
		> 20	26	154	80	459	n.b.	0,85
		> 20+org.	95	372	160	912	"	4,7
42a	15	< 2	106	1885	167	5649	8,5	9,8
		2-6	46	1069	127	3844	7,2	7,1
		6-20	28	359	86	1547	3,8	2,9
		> 20	8	83	40	281	n.b.	0,85
		> 20+org.	24	308	57	1155	"	5,1
43a	14	< 2	576	1111	197	1093	1,6	8,35
		2-6	189	719	638	1488	7,0	7,3
		6-20	86	352	249	n.b.	3,5	n.b.
		20-63	42	131	105	"	"	0,9
		> 63	74	181	141	"	"	2,3
44a	13	< 2	110	615	210	1597	9,4	4,65
		2-6	82	281	157	1165	3,6	3,55
		6-20	28	89	61	n.b.	n.b.	1,4
		20-63	12	47	45	"	"	0,95
		> 63	46	105	70	"	"	n.b.
45a	12	< 2	321	1732	591	795	4,2	7,45

TAB. C (Forts.)

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
45a	12	2-6	189	746	858	1279	13,7	5,4
		6-20	116	457	436	n.b.	4,1	n.b.
		20-63	54	184	205	"	n.b.	"
		>63	140	323	324	"	3,0	"
46a	9 →	< 2	733	1525	1440	1241	2,7	"
		2-6	340	1246	1878	1131	6,5	"
		6-20	280	735	1000	786	n.b.	"
		>20	317	556	703	914	"	"
47b	9 →	< 2	683	1516	958	1958	2,6	"
		2-6	436	1880	1524	4434	7,3	"
		6-20	319	727	857	4215	n.b.	"
		>20	212	380	440	2906	"	"
48a	8	< 2	944	1664	2225	3059	6,4	"
		2-6	542	1103	2406	2382	9,1	"
		6-20	287	725	1176	n.b.	6,1	"
		20-63	121	323	403	"	2,7	"
		>63	194	252	303	"	n.b.	"
51a	8 →	< 2	239	1053	205	1068	"	"
		2-6	83	436	114	n.b.	"	"
		6-20	54	224	104	"	"	"
		20-63	28	88	51	"	"	"
		>63	92	177	80	"	"	"
52a	8		797	1385	910	2695	"	"
54a	7		5033	2598	130	1405	"	"
55a	5	< 2	779	1527	3313	863	"	"
		2-6	188	602	4949	2157	"	"

Tab. C (Forts.)

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
55a	5	6-20	154	485	3156	1633	n.b.	n.b.
		> 20	47	257	1970	722	"	"
56a	4	< 2	785	1010	3348	1596	"	"
		2-6	406	885	5461	3147	"	"
		6-20	302	585	3980	3710	"	"
		> 20	200	394	1764	2011	"	"
57a	3	< 2	234	570	151	1427	"	"
		2-6	60	350	93	626	"	"
		6-20	61	254	115	n.b.	"	"
		20-63	29	147	83	"	"	"
		> 63	36	178	62	"	"	"
58 _I a	1 →	< 2	217	1298	146	1100	"	"
		2-6	220	588	200	2329	"	"
		6-20	80	384	110	1630	"	"
		> 20	40	191	39	1003	"	"
58 _{II} a	10	< 2	166	501	116	1869	"	"
		2-6	78	287	83	1174	"	"
		6-20	95	244	63	n.b.	"	"
		20-63	41	75	18	"	"	"
		> 63	69	91	32	"	"	"
58 _{III} a	11	< 2	115	476	108	1005	"	"
		2-6	57	368	104	973	"	"
		6-20	43	209	61	n.b.	"	"
		20-63	16	82	34	"	"	"
		> 63	26	88	45	"	"	"
59 _I a	12	< 2	179	874	133	1663	"	"

TAB. C (Forts.)

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
59 _I ^a	12	2-6	140	475	200	1311	n.b.	n.b.
		6-20	109	522	169	2451	"	"
		>20	38	160	74	1655	"	"
60a	10	<63	50	214	75	614	"	"
		>63	30	150	40	315	"	"
62a	1	<63	37	167	64	558	"	"
		>63	51	180	63	n.b.	"	"
63a	4	<63	90	272	1822	1665	"	"
		>63	60	231	648	n.b.	"	"
64a	5	<63	72	248	1109	"	"	"
		>63	70	262	850	"	"	"
65a	6	<63	99	381	137	"	"	"
		>63	60	180	80	"	"	"
66a	7		8963	1958	255	"	"	"
67a	9	<63	175	365	618	"	"	"
		>63	170	250	291	"	"	"
68a	12		119	339	303	"	"	"
69 _I ^a	12		75	159	137	"	"	1,75
69 _{II} ^a	13		135	252	234	"	"	2,9
69 _{III} ^a	16	<63	53	242	135	"	"	6,2
		>63	34	150	52	"	"	17,4
70a	<6		452	146	55	"	"	n.b.
71a	>6	<63	67	225	50	"	"	"
		>63	93	344	69	"	"	"
72a	7	<63	18000	3214	175	"	"	"
		>63	19000	3036	175	"	"	"

TAB. C (Forts.)

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
73a	1	< 63	49	218	58	n.b.	n.b.	n.b.
		> 63	53	166	34	"	"	"
75a	10	< 63	35	130	72	"	"	"
		> 63	24	105	60	"	"	"
76a	11		18	92	36	"	"	"
77a	→ 13		16	88	43	"	"	2,0
78a	→ 13		56	173	60	"	"	n.b.
79 _I ^a	13		88	190	158	"	"	"
79 _{II} ^a	16		86	246	164	"	"	"
79 _{III} ^a	15		10	160	36	"	"	2,0
80a	4		62	413	617	"	"	1,7
81a	2 →		38	196	61	"	"	1,8
82a	5		50	249	580	"	"	n.b.
83a	7		11647	2030	145	"	"	3,6
84a	8	< 63	2330	856	400	"	"	5,7
		> 63	2270	950	530	"	"	7,6
85a	9		208	373	455	"	"	n.b.
86a	11		57	207	53	"	"	"
87a	12	< 63	165	453	257	"	"	"
		> 63	174	350	199	"	"	"
88a	→ 13	< 63	21	86	37	"	"	"
		> 63	25	80	37	"	"	"
88 _{II} ^a	→ 13	< 63	29	192	23	"	"	"
		> 63	29	166	23	"	"	"
89 _I ^a	→ 13	< 63	36	202	34	"	"	"
		> 63	25	145	29	"	"	"

TAB. C (Forts.)

Probe	Punkt	Fraktion (μ)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Fe ₂ O ₃ (%)	C org. (%)
89 _{II} ^a	13	<63	22	441	334	n.b.	n.b.	n.b.
		>63	34	123	804	"	"	"
89 _{III} ^a	14		124	318	185	"	"	"
90a	1		38	211	61	"	5,1	"
91a	< 3		28	159	49	"	"	"
92a	3		199	236	132	"	5,3	9,7
93a	4		62	313	1578	"	7,5	n.b.
94a	5		74	287	903	"	7,0	"
95a	7		7212	1710	154	"	4,5	"
96a	8		630	617	1404	"	5,9	"
97a	9		181	240	133	"	4,0	"
98a	11		28	117	42	"	n.b.	"
99a	12	<63	144	384	234	"	"	"
		>63	145	375	244	"	"	"
99 _{II} ^a	15	<63	12	228	34	"	"	"
		>63	8	86	23	"	"	"
99 _{III} ^a	16	<63	101	371	193	"	"	"
		>63	75	211	91	"	"	"
121b	7		12028	3509	230	"	"	"
122c	8		1049	889	399	"	"	"

TABELLE D

Schwebstoffe

Probe	Gewässer (Punkt)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Sonstige Elemente
2b	Glinde (7)	2160	2450	343	K ₂ O 2.53%, Na ₂ O 2.17% CaO 29.1%, MgO 2.32%
60e	Twiste (10)	344	1073	205	K ₂ O 8.21%, Na ₂ O 3.15% CaO 3.41%, MgO 3.42%
102	Diemel (1/2)	146	80	n.m.	
103	Diemel- See (2)	75	1795	330	
104	Hoppecke(4)	41	1134	490	
105	Diemel (2/5)	22	870	85	
106	Glinde (7)	10770	12025	570	
107	Diemel (8)	1947	6640	860	
108	Twiste (11)	113	1525	275	
109	Diemel (12)	157	2225	435	
110	Diemel (13)	275	4035	1450	
111	Diemel (16)	108	2645	910	

TABELLE E

Organische Substanzen

Nr.	Art	Ort (Punkt)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
66b	Ahorn-Blätter	Glinde- tal (7)	13	191	47
66c	" verrottet, i. Wa.	Glinde (7)	4456	3714	150
70b	Gras i. Wass.	Glindeq.	113	393	27
77d	Gras i. Wass.	Alsterq.	13	89	7
84b	Wass.-Kraut	Diemel (8)	2552	2875	316
101a	Buchenlaub	Diemel (1)	12	77	96
101b	Ficht.-Nad.	Diemel (1)	23	122	229
101c	Fi.-Zapfen	Diemel (1)	3	23	5

alle Konz.-Angaben auf Trockensubstanz bezogen

alle anderen organischen Substanzen, die den Oberböden
aus Waldgebieten entstammen, sind in Tab. B aufgeführt

TABELLE F

Hauptionen und Schwermetalle der Wasserproben

In Abschnitt 2.2 und Abb. 2 wurden der Gesamt-Zeitraum bzw. die monatliche Datierung der Probennahmen genannt; da speziell die Wasserinhaltsstoffe einer schnellen Veränderung unterliegen, werden den Analysedaten der folgenden Tabelle die Daten der Entnahmetage vorangestellt :

Probennahme	lfd. Nummern	Tagesdatum
1.	1 - 9	5. 4. 1973
2.	20 - 28	12. 6. 1973
3.	31 - 39	20. 10. 1973
4.	40 - 48	9. 4. 1974
5.	51 - 59 _{II}	24. 9. 1974
6.	60 - 69 _{III}	16. 12. 1974
7.	70 - 79 _{III}	9. 2. 1975
8.	80 - 89 _{III}	9. 3. 1975
9.	90 - 99 _{III}	14. 4. 1975
10.	100 - 111	12. 5. 1975
11.	112 - 117 _{II}	29./30.6. 1975

		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(µg/l)	(µg/l)		pH	CO ₃	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₂	NO ₃
1	8	3.05	7.25	26.0	16.0	357	3	8.0							
2	8	3.0	6.2	27.0	13.0	149	4	8.0							
2b	7	4.1	17.8	85.0	20.0	1400	5	n.b.							
3	7	4.7	61.4	116.0	29.1	1010	970	7.9							
3b	7	10.0	56.0	200.0	28.8	760	64	7.5							
4	6	3.8	10.8	59.0	32.0	1530	4	7.8							
5	6	1.6	8.3	75.0	15.5	1410	9	7.8							
7	4	3.7	7.4	23.0	27.3	59	11	7.5							
8	2 ->	1.5	5.8	37.0	14.7	174	1	7.3							
9	2	1.3	5.5	31.0	11.5	228	2	n.b.							
20a	14	4.05	10.6	67.0	15.1	714	n.b.	7.3							
21a	16	5.15	12.6	85.0	19.5	1030	n.b.	7.7							
23a	6	1.55	9.8	94.0	16.4	1600	4	7.5							
24a	7	3.45	20.0	120.0	24.35	1370	59	7.6							
25	5 ->	4.6	6.5	42.0	7.55	196	<1	7.5							
26	7	3.05	15.1	100.0	21.2	1325	1	7.7							
27a	8	4.25	8.0	49.0	9.0	326	<1	7.5							
28a	4	11.0	11.0	52.0	9.0	160	1	7.4							
31	1	2.1	4.3	32.9	3.2	400	<1	7.7							
32	1	1.8	4.0	28.6	3.2	200	<1	7.95							
33	1 ->	8.5	12.5	42.2	7.2	200	2	7.75							
39	4	28.5	19.0	39.3	5.8	200	22	n.b.							
40	17	105.0	1050.0	179.0	245.7	1100	52	7.85		0	173.8	2290.0	283.6	0.09	15.1
41	16	5.7	13.4	94.0	20.3	1100	18	8.2		0	240.3	25.5	171.8	0.23	19.3

keine Anionen bestimmt

Proben 1 - 39 :

Probe	Punkt	P ₂ O ₅ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)
1	8	P r o b e n		6	9	23	n.b.
2	8			5	13	11	5
2b	7			22	11	29	15
3	7			17	69	46	45
3b	7			14	760	73	63
4	6	1 - 48		3	40	38	20
5	6			4	21	35	5
7	4			3	5	20	n.b.
8	2 →			3	3	20	15
9	2	k e i n		3	7	29	< 5
20a	14			n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
21a	16			n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
23 a	6			3	52	24	n.b.
24a	7	P ₂ O ₅		7	30	28	n.b.
25	5 →			3	1	14	n.b.
26	7			12	20	13	n.b.
27a	8	u n d S i O ₂		4	18	13	n.b.
28a	4			3	18	18	n.b.
29	1			5	3	10	5
30	1			2	8	7	< 5
31	1 →			2	4	6	12
32	4	b e s t i m m t		3	25	6	16
33	17			6	40	50	40
34	16			5	11	23	20

Probe	Punkt	K (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Sr (µg/l)	Mn (µg/l)	pH	CO ₃ (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)
42	15	2.4	8.8	25.0	3.5	100	38	7.75	0	58.0	14.7	16.5	.42	7.4
43	14	5.8	14.1	96.0	21.5	1000	22	8.2	0	270.8	26.9	184.0	2.45	2.8
44	14	5.8	13.2	91.0	20.4	1700	26	8.25	0	239.1	24.5	125.7	2.87	14.3
45	12	6.0	13.7	70.8	16.9	1000	25	8.1	0	208.6	24.1	99.7	1.15	20.2
46	9	6.2	12.0	57.9	12.4	500	7	8.15	0	166.5	19.1	63.6	.24	13.8
47	9	5.5	12.2	84.3	15.9	1000	10	8.65	6.0	183.0	21.3	120.3	.14	20.7
48	8 →	6.3	10.0	52.9	10.3	400	10	8.55	0	146.4	18.2	49.8	.36	20.2
51	8	6.3	9.7	42.7	9.2	134	2	8.1	6.0	134.2	17.7	56.7	.12	7.8
52	8	6.9	9.0	48.7	10.7	263	31	8.3	8.4	144.0	19.9	64.3	.13	12.2
54	7 →	3.45	27.5	78.5	24.9	1500	319	8.2	18.0	244.0	52.5	187.4	.06	34.9
55	5	8.45	8.5	42.7	7.8	94	4	8.1	4.8	120.8	16.4	95.6	.11	9.9
56	4	39.5	11.0	42.0	7.5	80	4	8.3	12.0	152.5	17.0	65.3	.47	15.2
57	3	.7	5.0	23.3	3.9	66	3	7.7	0	61.0	8.5	46.4	.05	5.7
58	1 →	7.05	13.0	39.0	7.3	79	4	7.7	0	122.0	19.9	46.4	.46	13.3
58 _{III}	10	5.85	12.5	64.0	28.1	560	22	7.8	15.6	239.1	27.9	63.6	.47	17.1
58 _{III}	11	5.8	15.0	76.7	23.3	980	3	7.6	8.4	229.4	27.7	122.1	.13	17.5
59 _I	12	5.85	14.0	68.7	20.1	670	8	7.6	6.0	220.8	25.5	96.3	.46	16.9
59 _{II}	13	6.0	14.0	72.3	18.9	895	7	7.7	9.6	212.3	24.1	115.2	.20	10.2
60	10 →	3.9	9.0	71.7	25.3	175	6	7.8	21.0	222.7	36.1	68.8	.20	37.8
61	1	.2	2.7	21.0	2.5	51	5	6.9	0	45.8	7.1	33.3	n.w.	7.5
62	2	1.8	4.7	33.7	6.5	84	3	7.5	0	76.3	11.3	36.8	.05	23.1
63	4	3.85	8.3	31.5	5.8	75	2	7.7	0	85.4	14.0	46.4	.02	10.3
64	5	2.85	6.7	37.3	7.1	94	2	7.8	0	100.7	13.6	41.3	.07	16.3
65	6	2.15	6.9	75.0	17.4	1250	5	7.6	9.0	262.3	19.4	142.7	.04	27.5

Probe	Punkt	P ₂ O ₅ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)
42	15	Proben 1 - 48		1	9	12	10
43	14			3	9	17	20
44	14			4	15	20	16
45	12			3	25	17	20
46	9	kein P ₂ O ₅ und SiO ₂ bestimmt		3	4	10	12
47	9			3	11	4	12
48	8→			5	6	11	15
51	8	.78	2.7	4	5	10	5
52	8	.88	2.8	11	13	19	5
54	7→	.25	3.5	15	67	23	20
55	5	.82	2.6	2	10	12	15
56	4	.94	3.7	6	15	22	20
57	3	.16	2.6	3	12	6	5
58	1→	3.04	3.2	2	6	8	15
58 _I	10	2.03	4.6	4	15	16	20
58 _{III}	11	2.27	4.3	1	4	9	10
59 _I	12	2.30	5.9	1	6	12	15
59 _{II}	13	1.63	4.3	1	4	9	15
60	10→	.22	6.0	13	60	33	25
61	1	.03	4.5	89	85	25	15
62	2	.20	5.2	4	11	18	20
63	4	.13	5.8	4	12	18	15
64	5	.30	6.0	3	7	13	20
65	6	.13	6.5	8	27	29	30

Probe	Punkt	K (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Sr (µg/l)	Mn (µg/l)	pH	CO ₃ (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)
66	7	4.0	26.0	100.0	18.4	1300	268	7.9	9.0	52.1	53.6	180.5	.06	27.7
67	9	3.15	7.4	39.7	7.8	149	3	7.8	0	106.8	15.6	37.8	.08	21.4
68	<- 12	4.55	9.6	63.3	14.4	500	4	7.9	0	180.0	24.1	110.0	.13	17.7
69 I	12	4.3	9.2	59.0	12.7	475	5	7.9	0	158.6	22.0	85.9	.13	24.6
69 II	13	4.25	9.9	68.0	15.7	560	4	7.9	0	173.9	26.2	121.4	.14	28.7
69 III	16	4.6	8.5	64.7	14.6	500	5	7.9	0	167.8	27.7	102.8	.14	23.7
70	<- 6	.8	5.0	84.8	12.3	2600	4	7.0	0	275.0	25.5	89.4	<.01	52.4
71	6 ->	5.8	10.8	65.8	31.2	1315	6	8.3	18.0	253.0	23.1	87.7	.02	48.0
72	7	5.4	66.5	153.0	32.9	1090	1	7.7	8.4	249.0	120.5	324.9	.07	35.1
73	1	.2	2.8	23.3	2.5	56	8	6.95	0	53.0	9.2	37.8	<.01	9.5
74 I	1	.6	2.9	21.3	2.7	56	9	7.05	0	44.0	6.4	41.3	<.01	9.4
74 II	1	.4	2.9	20.3	2.8	56	n.b.	7.5	0	43.0	6.4	44.7	<.01	9.0
75	10	1.7	5.8	60.5	27.8	56	50	8.1	15.6	243.0	15.6	67.0	.04	25.9
76	11	4.7	9.5	74.3	21.2	585	60	7.8	7.2	236.0	25.5	128.2	.20	34.2
77	->13	1.1	7.1	71.8	36.5	56	6	7.7	6.0	217.0	48.2	112.8	.01	70.8
78	->13	4.7	8.7	155.0	39.8	700	10	8.0	24.0	254.0	37.3	256.8	.32	67.2
79 I	13	4.5	9.3	75.0	20.1	810	30	7.9	10.8	211.0	23.8	154.7	.14	34.0
79 II	16	4.6	9.1	76.5	20.2	810	92	7.95	10.8	210.0	26.2	126.2	.13	28.9
79 III	15	2.7	7.4	15.8	4.4	56	135	7.4	0	43.0	15.6	38.9	.05	17.8
80	4	15.2	10.5	32.8	7.1	97	47	8.15	0	111.0	14.9	55.0	.14	9.9
81	2 ->	2.6	6.1	38.0	7.8	15	6	8.35	0	85.4	12.1	50.9	.10	17.3
82	5	6.4	7.7	38.0	7.5	123	19	8.65	0	112.8	13.5	60.2	.12	15.0
83	7	6.2	72.5	130.0	34.7	943	1354	7.95	0	106.8	130.6	391.9	.07	23.7
84	8	5.3	11.0	56.5	12.9	336	68	8.5	0	159.0	20.6	99.0	.14	20.0

Probe	Punkt	P ₂ O ₅ (mg/1)	SiO ₂ (mg/1)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)
66	7	.31	7,2	137	160	34	35
67	9	.25	6,0	17	28	13	30
68	← 12	.39	8.0	5	11	15	25
69 _I	12	.54	7.5	6	15	25	30
69 _{II}	13	.22	7.2	6	10	21	30
69 _{III}	16	.30	7.1	5	15	18	25
70	← 6	.20	5.3	7	49	26	35
71	6 →	.42	6.3	11	63	22	30
72	7	.32	8.6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
73	1	.16	4.7	8	33	8	15
74 _I	1	.10	4.9	6	26	10	15
74 _{II}	1	.22	5.1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
75	10	.27	7.3	8	30	22	30
76	11	1.33	11.1	7	65	22	40
77	→ 13	.21	6.2	7	25	23	33
78	→ 13	.91	8.2	9	36	28	38
79 _I	13	.82	8.7	9	25	22	33
79 _{II}	16	.88	9.3	8	32	28	35
79 _{III}	15	.47	16.0	6	36	11	13
80	4	.40	7.2	24	116	120	n.b.
81	2 →	.49	5.0	6	21	8	"
82	5	.54	5.2	16	178	49	"
83	7	.47	9.0	1077	1600	69	"
84	8	.76	5.6	57	73	20	"

Probe	Punkt	K (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Sr (µg/l)	Mn (µg/l)	pH	CO ₃ (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)
85	9	5.8	9.6	46.6	10.8	239	28	8.3	3.0	138.0	17.8	91.1	.11	17.7
86	11	5.9	13.0	73.0	21.8	320	64	7.95	0	240.0	26.3	161.6	.37	25.5
87	12	5.7	12.9	65.8	17.7	400	51	7.9	0	207.0	23.4	115.9	.22	20.0
88 I	->13	4.3	10.5	138.0	38.7	477	38	8.05	0	373.2	49.0	338.6	.14	29.3
88 II	->13	6.6	14.2	134.0	40.1	950	56	8.3	0	319.8	40.5	445.2	.25	30.3
89 I	->13	7.0	15.0	126.0	41.2	1500	37	8.6	30.0	271.8	44.3	378.9	.29	33.6
89 II	13	5.7	14.5	68.5	19.6	744	47	8.1	0	213.0	25.1	156.4	.20	20.4
89 III	14	5.5	13.2	74.2	20.8	859	38	8.15	0	234.0	25.6	170.5	.20	21.0
90 I	1	.2	2.55	23.9	1.8	46	7	6.4	0	58.8	3.5	13.8	<.01	6.1
90 II	1	.05	.2	.3	.05	2	8	3.9	0	3.0	1.7	3.1	.02	.3
91	<- 3	.8	4.9	18.9	3.4	78	18	7.2	0	39.0	7.7	29.2	.04	9.4
92	3	15.0	6.5	19.8	4.3	59	47	8.65	6.0	48.0	11.3	32.7	.05	9.5
93	4	6.8	7.4	30.1	5.55	67	38	7.95	0	76.8	13.3	49.5	.08	11.1
94	5	3.45	5.5	33.5	7.2	75	14	7.75	0	88.2	12.6	46.4	.08	16.1
95	7	3.85	32.0	89.5	21.7	130	68	8.0	9.0	240.0	53.9	190.5	.06	26.9
96	8	3.4	6.5	38.5	8.6	36	11	8.15	0	105.0	15.2	51.2	.09	14.3
97	9 ->	3.75	7.3	36.7	8.6	134	18	7.8	0	104.4	14.8	62.6	.10	15.0
98	11	4.6	10.5	65.7	19.5	417	46	7.75	0	216.0	24.8	164.0	.27	24.6
99 I	12	4.2	9.5	52.7	14.0	273	27	7.9	0	165.0	19.4	98.7	.16	20.8
99 II	15	2.8	6.2	15.5	4.4	9	36	7.1	0	27.0	13.2	46.4	.04	11.3
99 III	16	4.3	10.0	63.0	17.0	359	30	7.95	0	186.0	22.7	131.7	.17	22.5
100	1	.2	2.7	20.8	2.3	48	1.1	6.6	0	48.8	4.3	26.5	n.m.	5.3
101	1	.2	2.8	32.2	2.1	49	3	6.8	0	76.2	4.3	32.7	n.m.	6.5
102	<- 2	.6	5.55	30.0	5.3	74	5	7.7	0	78.1	11.3	37.8	<.01	8.2

Probe	Punkt	P ₂ O ₅ (mg/1)	SiO ₂ (mg/1)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)
85	9	1.01	5.5	11	49	26	n.b.
86	11	1.30	10.5	41	34	19	"
87	12	1.19	7.6	12	31	22	"
88 _I	→13	1.17	8.4	8	64	33	"
88 _{II}	→13	1.11	6.6	7	53	40	"
89 _I	→13	1.35	6.7	36	140	110	"
89 _{II}	13	1.21	8.2	35	113	88	"
89 _{III}	14	1.20	7.4	29	97	63	"
90 _I	1	.02	4.2	5	41	21	"
90 _{II}	1	.15	.1	6	86	30	"
91	←3	.23	4.6	4	125	21	"
92	3	.15	5.2	15	190	16	"
93	4	.26	5.4	10	88	24	"
94	5	.30	5.0	5	48	20	"
95	7	.19	6.7	365	290	18	"
96	8	.36	5.4	15	56	16	"
97	9→	.36	5.6	11	56	31	"
98	11	.81	9.2	7	46	28	"
99 _I	12	.71	6.9	9	58	29	"
99 _{II}	15	.24	14.0	1	21	6	"
99 _{III}	16	.62	7.4	9	30	26	"
100	1	< .01	4.4	1	35	8	"
101	1	< .01	4.6	1	21	10	"
102	←2	< .01	4.5	130	238	13	"

Probe	Punkt	K (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Sr (µg/l)	Mn (µg/l)	pH	CO ₃ (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)
103	2	2.4	5.65	35.8	6.9	75	17	7.9	0	100.6	8.8	29.2	.13	15.0
104	4	5.2	7.9	24.2	6.1	50	31	8.2	0	65.9	13.8	39.5	.04	8.0
105	2 ->	2.6	6.1	42.2	7.8	125	5	8.55	3.0	104.9	11.3	53.3	.13	18.5
106	7	3.8	28.0	115.0	21.8	750	161	8.25	2.4	257.4	50.1	197.0	.11	29.5
107	8	4.8	9.4	53.8	10.9	78	20	8.4	7.2	133.6	17.4	51.6	.13	19.4
108	11	5.3	9.8	69.5	18.7	116	24	7.65	0	211.7	21.4	101.4	.45	22.1
109	12	5.0	9.1	63.0	15.4	73	11	8.0	0	179.9	19.1	99.7	.28	19.5
110	13	5.1	9.2	73.8	18.1	105	13	8.0	0	207.4	21.8	147.8	.30	20.7
111	16	5.1	9.2	73.8	18.0	400	24	8.1	0	204.3	23.3	159.9	.29	20.9
112 I	1	.2	2.95	36.7	2.25	52	22	7.0	0	91.5	12.8	37.8	<.01	5.9
112 II	->2	1.75	5.05	46.2	13.65	98	3	8.0	0	148.8	24.1	56.7	.07	16.1
113 I	2	1.9	5.35	28.4	5.35	73	20	9.3	12.0	54.9	21.3	34.7	.22	9.1
113 II	4	9.55	10.5	34.5	6.55	76	17	7.7	0	106.8	29.8	50.9	.18	9.1
114 I	2 ->	2.2	6.0	41.8	7.55	102	11	8.0	0	109.8	24.9	60.9	.12	16.0
114 II	6	2.25	8.4	85.5	16.9	850	9	7.6	0	283.7	27.7	135.1	.10	26.6
115 I	->6	1.4	5.3	83.3	23.2	450	2	7.25	0	253.2	32.0	160.9	.01	23.6
115 II	7	3.35	25.0	98.5	22.2	750	275	7.95	0	274.5	91.6	190.8	.13	23.6
116 I	->7	5.85	59.5	203.0	26.5	450	1200	6.45	0	67.1	201.6	350.7	n.m.	1.8
116 II	8	5.45	9.45	52.0	10.25	260	45	8.0	0	146.4	36.2	70.5	.16	16.0
117 I	9	5.0	8.6	46.8	9.7	180	15	7.75	0	137.3	32.7	58.5	.14	15.9
117 II	-> 9	4.15	8.1	58.8	13.65	287	16	8.0	0	186.1	36.2	80.8	.22	18.4

Probe	Punkt	P ₂ O ₅ (mg/1)	SiO ₂ (mg/1)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)
03	2	.52	5.2	233	323	21	n.b.
04	4	.35	8.2	138	323	38	"
05	2 →	.24	4.2	61	157	23	"
06	7	.38	6.6	276	375	30	"
07	8	.57	5.5	65	111	12	"
08	11	1.04	10.2	44	67	13	"
09	12	.81	6.4	15	46	13	"
10	13	.81	6.3	13	38	14	"
11	16	.80	7.0	10	29	20	"
12 _I	1	.16	n.b.	248	289	21	"
12 _{II}	→2	1.08	"	91	140	18	"
13 _I	2	.54	"	14	41	13	"
13 _{II}	4	1.88	"	24	88	28	"
14 _I	2 →	.95	"	4	35	13	"
14 _{II}	6	1.01	"	6	49	19	"
15 _I	→6	.87	"	9	137	15	"
15 _{II}	7	1.11	"	203	242	18	"
16 _I	→7	1.65	"	154	800	692	"
16 _{II}	8	1.16	"	25	69	16	"
17 _I	9	.95	"	9	37	12	"
17 _{II}	→9	1.03	"	11	37	14	"

... nisi homo

L e b e n s l a u f

=====

Name : Schneider, Wolfgang

Geb.-Dat. : 3. April, 1945

Geb.-Ort : Losse/Kr. Osterburg, Sa.-Anhalt

Fam.-Std. : Verheiratet, 1 Kind

Wohnung : 4600 Dortmund 1, Wallrabestr. 4

Schulen : Volksschule, Oberhausen (Rhld.),
1951 - 1955
Gymnasium, Oberhausen,
1955 - 1965

Studium : SS 1965 Universität Köln, Anglistik
und Geographie

Wehrdienst: Grundwehrdienst Bundeswehr, Herbst 1965 -
Frühjahr 1967

Studium
(Forts.) : SS 1967 - SS 1968 Ruhr-Universität Bochum,
Geographie, Anglistik und Geologie
WS 1968 - WS 1973 RUB, Geologie

Studien-
abschluß : Diplom im Febr. 1973

Dortmund, den 25. Okt. 1976

